AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA

COLLECTION

DES TRAVAUX CHIMIQUES DE TCHÉCOSLOVAQUIE

OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS

RÉDIGÉE ET PUBLIÉE PAR

EDITED AND PUBLISHED BY

E. VOTOČEK & J. HEYROVSKÝ

SOUS LE PATRONAGE DE LA

UNDER THE PATRONAGE OF THE

REGIA
SOCIETAS SCIENTIARUM BOHEMICA

1933

ANNÉE V YEAR

PRAGUE

Imprimerie »Politika«

PUBLICATION MENSUELLE SUBVENTIONNÉE PAR LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE DE LA RÉPUBLIQUE TCHÉCOSLOVAQUE.

PUBLISHED MONTHLY WITH THE AID OF THE BOARD OF EDUCATION OF THE CZECHOSLOVAK REPUBLIC.

TABLE DES AUTEURS. — INDEX OF AUTHORS.

Baborovský J. and Viktorin O.: Influence of parchment membrane on the transport numbers of cations in solutions of sodium and barium chlorides 211
Baborovský J. and Viktorin O.: Hydration of ions $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ and $Ba^{\cdot\cdot}$ in normal solutions 518
Bogert M. T. and Conklin R. B.: The constitution of certain acenaphthene sulfonic acids 187
Bogert M. T. and Conklin R. B.: Researches on thiazoles XIX. The synthesis of 2-(*m*-nitrophenyl)-benzothiazolyl-*p*, *p'*-disulphide 443
Brauner Bohuslav: The characteristics of praseodym . . 279
Brdička R.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXXI. — A new test for proteins in the presence of cobalt salts in ammoniacal solutions of ammonium chloride 112
Brdička R.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXXII. — Activation of hydrogen in sulphydryl group of some thio-acids in cobalt salt solutions 148
Brdička R.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXXIII. — The microdetermination of cysteine and cystine in the hydrolysates of proteins, and the course of the protein decomposition 238

Chloupek Jaroslav B.: A simple method for the spectroscopic characterization of organic dyestuffs and other coloured substances 218
Chloupek J. B., Daneš Vl. Z. and Danešova B. A.: Higher-valency ions and the activity. II. Theoretical discussion on the basis of the Poisson-Boltzmann equation 21
Chloupek J. B., Daneš Vl. Z. and Danešova B. A.: The solubility of calcium iodate in water and in aqueous solutions of some electrolytes 339

Chloupek J. B., Daneš Vl. Z. and Danešova B. A.: A contribution to the knowledge of the liquid junction potentials.
Part I. 469
Part II. 527
Conklin R. B. v. Bogert M. T.

Čech J. v. Landa S.
Čůta F.: Oxydation des sels thalleux en thalliques et réduction des sels thalliques par l'arsénite de sodium 287

Daneš Vl. Z. v. Chloupek J. B.
Danešova B. A. v. Chloupek J. B.
Dorabialska Mlle A. v. Štěrba-Böhm J.
Dříza G. J. v. Prelog V.
Dubský J. V. et Trtílek J.: Oxydation de l'amide xanthogénique. (Contribution à l'explication de la réaction de cette amide avec le chlorure cuivrique.) 49
Dubský J. V. et Trtílek J.: Étude de l'acide hippur-hydroxamique 103
Dubský J. V. et Trtílek J.: Sur la formation des sels d'amidoximes. I. Amidoxime hippurique 310

Formánek Jaroslav: Some remarks on "a simple method for the spectroscopical characterization of organic dyestuffs and other coloured substances" 411
Frejka J. et Zika J.: Action de l'acide azoteux sur l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique 263

Glazunov A.: On the structure of troostite 76
Glazunov A. and Roškot A.: On the linear crystallization velocity of cathodic copper in electrolysis of copper sulphate solutions 179
Glazunov A. et Šefl K.: Sur la cristallisation du benzonaphtol. (Recherches sur la cristallisation sous le microscope.) . . . 222

Hamamoto Eiji: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXXIV. — The suppressive effect of certain alkaloids on the maximum of current due to electroreduction of oxygen 427
Herasymenko P. and Šlendyk I.: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. — Part XXXVI. — The catalysis of the electro-deposition of hydrogen due to the presence of the platinum metals 479

Herasymenko P. and Pobořil F.: Molecular compounds in liquid steel and their influence on the deoxidation equilibria . 331

Jakób W. F. and Reżnar M. R.: Influence of complex formation on the attainment of equilibrium in some oxidation-reduction systems 93

Jílek A. et Koťa J.: Sur le dosage du plomb à l'état de carbonate et sa séparation d'avec l'argent au moyen d'acide carbonique en milieu pyridique dilué 396

Jílek A. and Ryšánek A.: Estimation of tungsten by means of *o*-hydroxyquinoline in a complex oxalate medium 136

Kemula W. and Michalski M.: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. — Part XXXV. — The electrolysis of aqueous solutions of beryllium salts 436

Kemula W., Mrazek St. and Tołłoczko St.: Action of ultraviolet rays on ethane 263

Koťa J. v. Jílek A.

Křepelka J. H. et Novotný D. F.: La triboluminescence des halogénures mercureux 367

Křepelka J. H. et Novotný D. F.: La triboluminescence des halogénures mercureux 503

Křepelka J. H. and Rejha B.: Solubility of the hydrates of manganous sulphate 67

Landa S., Čech J. et Slíva V.: Synthèse du 4-*n*-propylnonadécane et du 5-butyleicosane 204

Landa S. et Macháček V.: Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte 1

Lukeš R. et Smetáčková M.: Sur la préparation et la réduction électrolytique de l'imide *N*-méthylglutarique 61

Macháček V. v. Landa S.

Mandrino G. v. Rebek M.

Michalski M. v. Kemula W.

Mrazek St. v. Kemula W.

Njegovan V.: Comments upon the third law of thermodynamics 415

Njegovan V.: An attempt to express the chemical constant thermodynamically 424

Novotný D. F. v. Křepelka J. H.

Pobořil F. v. Herasymenko P.

Prelog V.: Sur l'acide oléanolique (sapogénine de la betterave à sucre) II. 165
Prelog V. et Dříza G. J.: Sur la N'-phénylpipérazine. (Recherches sur les bis-[β-halogénoéthyl]-amines III.) 497

Rebek Marius: Essai d'une nouvelle figuration des composés chimiques 36
Rebek Marius and Mandrino George: Pseudo bases and compounds with reactive groups. Conductivity changes in systems of crystal violet base and carboxylic acids 317
Rejha B. v. Křepelka J. H.
Rektořík Z. v. Tomíček O.
Režnar M. R. v. Jakób W. F.
Roškot A. v. Glazunov A.
Ryšánek A. v. Jílek A.

Slíva V. v. Landa S.
Smetáčková M. v. Lukeš R.
Stehlík B.: Bibliographie des Publications chimiques tchécoslovaques. — Bibliography of Czechoslovak chemical publications. 348

Šefl K. v. Glazunov A.
Škramovský S.: Emploi de l'acide salicylique comme étalon acidimétrique 143
Škramovský S.: An apparatus for automatic registration of dehydration with increasing temperature 6
Šlendyk I. v. Herasymenko P.
Štěrba-Böhm J. et Dorabialska A.: Sur une propriété inconnue des composés de certains éléments chimiques 233
Štursa F. v. Veselý V.

Tołłoczko St. v. Kemula W.
Tomíček O. et Rektořík Z.: Sur le dosage argentométrique du nitroprussiate 129
Trtílek J.: La diphénylcarbazide comme indicateur mercurométrique 302
Trtílek J. v. Dubský J. V.

Uzel R.: Contribution au dosage colorimétrique des azotites dans les eaux 139
Uzel R.: Argentometric estimation of iodides using cinchonine-bismuth nitrate as indicator 383

Uzel R.: Le système cyanure mercurique-rhodanure chromique comme indicateur de précipitation 457

Valentin F. v. Votoček E.
Vašíček A. v. Velíšek J.
Velíšek J. and Vašíček A.: On the calcium electrodes of the third order 10
Veselý V. et Štursa F.: Sur le 1-méthyl-7-naphtol 170
Veselý V. et Štursa F.: Remarque sur la préparation des dérivés du 1-phényl-naphtalène 343
Viktorin O. v. Baborovský J.
Voříšek J.: Sur l'hydrazide 1.2-oxystéarique et quelques-uns de ses dérivés 466
Votoček E. et Valentin F.: Synthèse des phénoéthylpyrazolones 84
Votoček E. et Zvoníček J.: Notices phytochimiques II. Sur les glucides de quelques duvets végétaux 448

Zika J. v. Frejka J.
Zvoníček J. v. Votoček E.

ERRATA.

Dans le mémoire de

V. Prelog et G. J. Dříza: Sur la *N*-phénylpipérazine

No 11, page 497, ligne 12 d'en haut

au lieu de *N*-monoacylés lire *N*-monoarylés.

SUBJECT INDEX.

A

Acenaphthene 170
sultam 191, 193
— sultone 189, 191, 195, 201
Acenaphthene-3-sulfonic acid 191, 192, 193, 196
— methyl ester 196
— ethyl ester 197
Acenaphthene sulfonic-(1) acid 189
Acetyl-12-acetoxy-stearyl hydrazine 468
Acetyl-12-oxystearyl hydrazine 467
N'-Acetyl-*N*-phenyl piperazine 500
Activity coefficients 21
Adamantane 1
Alkaloids effect of — on maxima of polarographic curves 427
Allyl formamidine 53
Allyl thiourea 52, 53
Amino acenaphthene 191, 192, 195
3-Amino-acenaphthene-1-sulfonic acid 193
3-Amino acenaphthene -4-sulfonic acid 193
4-Amino acenaphthene -3-sulfonic acid 191, 192, 193, 201
4-Amino-1-phenyl naphthalene 345
7-Amino-1-tetralone 174
o-Amino-thiophenol 445
Apparatus for automatic registration of dehydration 6
Atropine sulphate effect of on maxima of polarographic curves 432
Austenite 77
Azosulfines 50, 53
oi-Azthiols 52

B

Barium glutarate 62
Base $C_{12}H_{22}N_2$ 61, 65, 66
Benzyl-benzamidine 51
Benzil-orthocarbonic acid 222
Benzonaphthol 222
N'-Benzoyl-*N*-phenyl piperazine 501
Beryllium salts electrolysis of aqueous solutions — 436
preparation 436
Bibliography 348
Bis-[β-bromo-ethyl]-amine 499
Bis-[β-chloroethyl]-amine 499
Bis-[β-halogeno-ethyl]-amine 497, 498
Bis-12-oxystearic hydrazine 468
Bis-[β-phenyl-amino-ethyl]-amine 498, 499, 502
Blood serum, for suppression of maxima on polarographic curves 113
Boramines 41
Boraryles 41
Boron, organic compounds 40
4-Bromo-1-phenyl naphthalene 346
p-Bromophenyl osazone of galactose 450
5-*n*-Butyl eicosane 204, 210
5-*n*-Butyl eicosanol-(5) 208
5-*n*-Butyl eicosene-(5) 208

C

Calcium electrodes of the third order, — 10
Calcium iodate solubility of — 339
Carboxylic acids conductivity changes in — 317

Catalysis of electrodeposition of hydrogen 479
Catalytic effects, polarographic, of cystine and cysteine 150
of dipetides 156
of sulphydryl group 156
of thio-acids 158
of tripeptides 156
Cellulose 448, 450, 452, 453, 454, 456
Cementite 76
Cerous iodate solubility of — in potassium nitrate 21
potassium sulphate 21
magnesium sulphate 21
magnesium chloride 21
Chloride of acenaphthene-3-sulfonic acid 197
Chloride of 4-nitroacenaphthene-3-sulfonic acid 199
3-Chloro-acenaphthene 189
m-Chloro acetanilide 444
m-Chloro-aniline 444
m-Chloro-*p*-nitro-acetanilide 444
m-Chloro-*p*-nitro-aniline 444
m-Chloro-*p*-nitro benzoic acid 444
m-Chloro-*p*-nitro-benzo nitrile 444
m-Chloro-*p*-nitro-benzoyl chloride 444
2-(*m*-Chloro-*p*-nitro-phenyl) benzo-, thiazole 444
Cinchonine-bismuth nitrate use of — as indicator 383
Cobalt, reduction of trivalent — in solution of cobaltamines 112, 155
Complex formation, influence of — on the attainment of equilibrium in some oxidation-reduction systems 93
Condensation of ethane photo-chemically 276
Conductivity changes in systems of crystal violet base and carboxylic acids 317
Constant chemical — expressed thermodynamically 424
Copper kathodic crystallization velocity 179
Crystallization velocity of benzonaphtol 224
of kathodic copper 179
Crystal violet base conductivity changes in — 317
Cupric sulphate pentahydrate 6
trihydrate 6
monohydrate 6
Cyanhydric acid 43
Cyclohexanone 343
Cyclopentanone 62
Cysteyl-glycine effect of — in solution of cobalt salts 156
Cystine effect of — in solution of cobalt salts 125, 150
quantitative determination of — in proteins 151, 242

D

Dehydro thio-*p*-toluidine 443
Deoxidation equilibria, influence of molecular compounds on the — 331
3.4.-Diamino-1-phenyl naphthalene 346
Diamino-pyrocatechine-4-sulfonic acid 261
Diamido-*oi*-azothioles 51, 53
Dibromo-phenyl tetraline 344
3.5.-Diethoxy-1.2.4-thio-diazol 55
Diffusion potentials 469
Diffusion-junction, -layer 527
Dehydration with increasing temperature, an apparatus for automatic registration of 6
Dicetolactone $C_{30}H_{44}O_4$ 167
1.1′-Dimethyl-7.7′-dihydroxy-8.8′-dinaphtyl methane 170, 172, 177
Dimethyl-dinaphthopyrone 177
1.8-Dimethyl-7-hydroxyl-naphthalene 170
1.8-Dimethyl naphthalene 170
2.6-Dimethyl naphthol 170
Dimethyl naphthopyrrane 172
1.7-Dinitro naphthalene 173
Di-*o*-nitrophenyl disulfide 445
Di-nitroso-pyrocatechine-4-sulfonic acid 254, 256, 258
Dioxime of the diketolactone $C_{30}H_{44}O_4$ 167
Diphenyl carbazide 302

Diphenyl carbazone 303
Diphenyl thiourea 52
Dipropyl pentadecyl carbinol 204

E

Electrodes of the third order, on the calcium - - 10
Electrolysis of aqueous solutions of beryllium salts 436
Ethane action of ultra-violet rays on — 263
condensation of - 276
Ethyl palmitate 204
Ethyl xanthogenic amide 55

F

Ferrite 76
Flowing junction 528
Formamidine 52
Fructose 450, 453
Fructose, phenyl-osazone 451

G

Galactose 449
Glucides, simplex 448
Glucose, phenyl osazone 450, 452, 453, 456
Glutaric acid 62
Glutaric bis-methyl amide 63
Glutaric methyl imide 61, 63
Glutathion, polarographic effect of — in solutions of cobalt salts 156

H

Hemicellulose 448
Hippur hydroxamic acid salts cupric 108, 109
— cobaltous 109,
— mercuric 109
— ferric 110
Hippuric amide 103, 105
Hippuric amidoxime 310, 312
Hippurhydroxamic acid 103
Hippuric nitrite 310
Homorubazonic acid 85, 90
Hydrates of bismuth oxalate 6
cuprix sulfate 6
manganous sulphate 67
Hydration of ions $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ 518
Hydrazide 12-oxystearic 466
Hydrogen activation in sulphydryl group of some thio-acids 148
Hydrolysis of proteins, polarographic determination of the course of 238
7-Hydroxy-1-naphthonic acid 189
o-Hydroxyquinoline in estimation of tungsten 136
7-Hydroxy-1-tetralone 171, 175

I

Indicator use of cinchonine-bismuth nitrate as 383
Iodides argentometric estimation of — 383
in presence of chlorides 387
in presence of bromides 387
in presence of chlorides and bromides 390
in presence of cyanides 391
in presence of thiocyanates 392
Iridium as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 482

J

Junction potentials liquid 469
Junction solutions according to the valency type 530

K

Ketohexoses, colour reactions 451
Ketonic acid $C_{30}H_{46}O_3$ or $C_{31}H_{48}O_3$ 165
1-Ketotetrahydronaphthalene 171, 343
Ketyles 45

L

Liquid junction potentials 469

M

Manganese influence of addition of — to liquid steel 331
Manganous sulphate heptahydrate 70
monohydrate 68
pentahydrate 68
tetrahydrate 68
Mannose 455
Martensite 78
Mercuric chloride preparation of absolutely pure — 378
Mercuric phosphate preparation of 13
Mercurous halides triboluminescence of — 367, 503
preparation of pure — 370
Mesohydric hydrogen 42
7-Methoxy-11-methyl-3.4-dihydronaphthalene 175
7-Methoxy-1-methyl naphthalene 176
7-Methoxy-1-tetralone 175
1-Methyl-7-acetamino naphthalene 173, 177
1-Methyl-7-amino-naphthalene 176
1-Methyl-7-benzoyl hydroxy-naphthalene 173, 176
1-Methyl-8-bromo-naphthalene 170
1-Methyl-7-hydroxy naphthalene 170, 173, 176
1-Methyl-7-hydroxy-8-(4-nitrobenzene-azo)-naphthalene 172
1-Methyl-7-methoxy-3.4-dihydronaphthalene 172
1-Methyl-naphthalene 171
1-Methyl-2-naphthol 170
1-Methyl-7-naphthol 170, 171
Methyl-4-nitro acenaphthene-3-sulfonate 193
1-Methyl-7-nitro naphthalene 173
Methyl-phenyl-hydrazone of galactose 449
N-Methyl-piperidine 61
N-Methyl-*a*-piperidone 61, 65
Methyl thiourea 53
Miazthiol 53, 54
Microanalysis, polarographic of cystine 243
of cysteine 238
Molecular compounds in liquid steel 331
Molybdenum sexivalent 93
quinquevalent 93
complexes 93
Monosemicarbazone of diketolactone $C_3H_{44}O_4$ 168
Morphine hydrochloride effect of — on maxima of polarographic curves 428

N

1-Naphthyl-magnesium bromide 343
New Books:
A. Hamsík: Lékařská chemie 91
J. Heyrovský: Použití polarografické metody v praktické chemii 185,
3-Nitro acenaphthene 191, 193, 195
4-Nitro-acenaphthene-1-sulfonic acid 189
4-Nitro acenaphthene-3-sulfonic acid 191, 192, 193, 198
3-Nitro-4-acetamino-1-phenylnaphthalene 345
7-Nitro-1-amino-naphthalene 173
3-Nitro-4-amino-1-phenyl naphthalene 345
ni-Nitro-*p*-chlorobenzoic acid 444, 445
2-(*m*-Nitro-*p*-chlorophenyl)-benzothiazole 446
2-(*m*-nitrophenyl) benzothiazolyl-*p*-*p*′-disulfide 446
4-Nitro-1-phenyl naphthalene 345
4-Nitro-4-piperazyl-azobenzene 498, 501
7-Nitro-1-tetralone 171, 174

O

Oleanonic acid 165
methyl ether 168
oxime 169
Organic dyestuffs, spectroscopic characterization of — 218, 411
Osmium as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 480
Overpotential of hydrogen at the dropping mercury kathode 493

Oxidation-reduction systems, influence of complex formation on the attainment of equilibrium in some — 93
Oxime of methyl ether of oleanonic acid — 169
Oxystearic acid — hydroxide 466

P

Palladium as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 485
Papaverine hydrochloride effect of — on maxima of current-voltage curves 432
Parchment membrane influence of — on the transport numbers of cations 211
Pearlite 76
Peri-nitro acenaphthene carbonic and sulfonic acids 192
Phenazone 346
1-Phenoethyl-2.3-dimethyl pyrazolone (5) 90
1-Phenoethyl-3-methyl-4-amino pyrazolone — (5) 88
— bis-hydrochloride 89
1-Phenoethyl-3-methyl-4-isonitroso-pyrazolone — (5) 87
1-Phenoethyl-3-methyl pyrazolone — (5) 84, 86
Phenoethyl pyrazolone 84
Phenyl-dialine 344
1-Phenyl-3.4-dihydronaphthalene 171, 344
Phenyl hydrazone of mannose 455
Phenyl magnesium bromide 343
Phenyl-methyl-thiourea 53
1-Phenylnaphthalene 171, 343, 344
1-Phenylnaphthalene-3.4-phenazine 346
N-Phenyl piperazine 497, 498, 499
Phenyl thiourea 51, 54
Photo-chemical decomposition and condensation of ethane 266
Piperazine 497
4-Piperazyl azobenzene-4′-sulfonate of sodium 498, 502
Platinum as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 481
Platinum metals as catalysts for hydrogen electrodeposition 479
Polarographic studies with the dropping mercury kathode 112, 148, 238, 427, 436, 479
Polymerization of ions containing oxygen 93
Potentials of liquid junctions 469
Praseodym the characteristics of — 279
isolation of — 279
the oxides of — 282
Praseodym oxides preparation of — 282
Praseodym trichloride preparation of — 280
Primulines 443
4-*n*-Propyl-nonadecane 204, 207
4-*n*-Propyl nonadécène-3 205
Proteins, a new polarographic test for — 112
course of decomposition of — 248
hydrolysates of — 238
Pseudobases 317
Pyrocatechine-4-sulfonic acid 253
α-Pyrrolidines 61

Q

Quinine hydrochloride effect of — on maxima of current-voltage curves 433

R

Rhodium as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 486
Ricinoleic acid 466
Ruthenium as catalyst for kathodic evolution of hydrogen 488

S

Sapogenine of beetroot 165
Semi-polar bonds 37, 41, 42
Silicium hexafluoride 37
Silver titration of — with iodide 394
Solubility of calcium iodate in water and in aqueous solutions of some electrolytes 339

Solubility of cerous iodate in
potasium nitrate 21
potasium sulphate 21
magnesium sulphate 21
magnesium chloride 21
Solubility of the hydrates of manganous sulphate 67
Spectroscopic characterization of organic dyestuffs 218
Steel molecular compounds in liquid — 331
Structure, of troostite 76
Strychnine nitrate effect of — on maxima of polarographic curves 433
Substance $C_{30}H_{44}O_4$ or $C_{31}H_{46}O_4$ 165
Succinic imides 61
Sulphydryl group, polarographic effect of — in solution of cobalt salts 156

T

Temperature coefficients of liquid junction potentials 471
Tetrahydrothiazol 53
1-Tetralone 171, 173, 343
Thermodynamics, comments upon the third law of — 415
Thiazole 443, 444
oi-Thiazols 53
Thio-acids, polarographic effect of — in solution of cobalt salts 158
quantitative determination of — 151
Third law of thermodynamics, comments upon the — 415
N'-p-Toluene-sulfo-*N*-phenyl piperazine 501
Transport numbers — Hittorff's-Baborovský's 524
Transport numbers, influence of parchment membrane on the — of cations 211
Triboluminescence of mercurous halides 367, 503
Tricyclodecane 2
Troostite, on the structure of — 76
Tungsten, estimation of — 136

U

Ultra-violet rays action of — on ethane 263

X

Xanthogenic amide 49, 51, 55
Xylonobromide of cadmium 450, 451, 455
Xylose 449, 451 455
Xylose phenyl osazone 451, 452, 453

TABLE DES MATIÈRES.

A

Acenaphtène 170
Acenaphtène-sultam 191, 193
Acenaphtosultone 189, 191, 195, 201
Acétyl-12-acétoxystéaryl-hydrazine symétrique 468
Acétyl-12-oxystéaryl-hydrazine symétrique 467
N'-Acétyl-*N*-phényl-pipérazine 500
Acide acenaphtène-sulfinique 196
Acide acenaphtène-sulfonique-(1) 189
Acide acenaphtène-3-sulfonique 191, 192, 193, 196
éther méthylique de l' — 196
éther éthylique de l' — 197
Acide 3-amino-acenaphtène-1-sulfonique 193
Acide 3-amino-acenaphtène-4-sulfonique 193
Acide 4-amino-acenaphtène-3-sulfonique 191, 192, 193, 201
Acide benzil-ortho-carbonique 222
Acide cétonique $C_{30}H_{46}O_3$ 165
Acide *m*-chloro-*p*-nitro-benzoïque 444
Acide cyanhydrique 43
Acide diamino-pyrocatéchine-4-sulfonique 261
Acide dinitroso-pyrocatéchine-4-sulfonique 254, 256, 258
Acide glutarique 62
Acide hippurhydroxamique 103
Acide homorubazonique 85, 90
Acide 7-hydroxy-1-naphtoïque 189
Acide 4-nitro-acenaphtène-3-sulfinique 198
Acide 4-nitro-acenaphtène-1-sulfonique 189
Acide 4-nitroacenaphtène-3-sulfonique 191, 192, 193, 198
Acide *m*-nitro-*p*-chlorobenzoïque 444, 445
Acide oléanolique 165
Acide oléanonique 165
Acide 12-oxystéarique 466
Acide pyrocatéchine-4-sulfonique 253
Acide ricinoléique 466
Acides acenaphtène-sulfoniques 187
Acides carboxylques, changements de conductivité 317
Acides hippur-hydroxamiques, sels cuivriques 108—109
sel cobalteux 109
sel mercurique 109
sel ferrique 110
Acides *peri*-nitro-acenaphtène-carbonique et sulfonique 192
Acier; composés moléculaires dans l' — liquide 331
Activité, coefficients d' — 21
Adamantane 1
Alcaloïdes, effet des — sur les maxima des courbes polarographiques 427
Allylformamidine 53
Allylthiourée 52, 53
Amide éthylxanthogénique 55
Amide hippurique 103, 105
Amide xanthogénique 49, 51, 58
Amidoxime hippurique 310, 312
Amino-acenaphtène 191, 193, 195
4-Amino-1-phényl-naphtalène 345
7-Amino-1-tétralone 174
o-Amino-thiophénol 445
Appareil pour l'enregistrement automatique de l'hydratation 6
Argent, titrage de l'— par l'iodure 394
Atropine, effet du sulfate d'— sur les maxima des courbes polarographiques 432

Austénite 77
Azosulfimes 50, 53

B

Base $C_{12}H_{22}N_2$ 61, 65, 66
Benzonaphtol 222
N'-Benzyl-N-phényl-pipérazine 501
Benzyl-benzamidine 51
Bibliographie 348
Bis-[β-bromoéthyl]-amine 499
Bis-[β-chloroéthyl]-amine 499
Bis-[β-halogénoéthyl-]-amines 497, 498
Bis-méthylamide glutarique 63
Bis-12-oxystéaryl-hydrazine symétrique 468
Bis-[β-phényl-aminoéthyl]-amine 498, 499, 502
Borammines 41
Boraryles 41
Bore, combinaisons de — 40
Bores trialcoylés 40
4-Bromo-1-phényl-naphtalène 346
p-Bromophényl-osazone de galactose 450
5-n-Butyleicosane 204, 210
5-n-Butyleicosanol-(5) 208
5-n-Butyleicosène-(5) 208

C

Calcium, éléctrodes de — du troisième ordre 10
Catalyse du dépôt électrolytique de l'hydrogène 479
Catalyse, effets de — polarographiques de la cystine et de la cystéine 150
du groupe sulfhydryle 156
des dipeptides 156
des tripeptides 156
des thioacides 158
Cellulose 448, 450, 452, 453, 454, 456
Cémentite 76
Cérium, solubilité de l'iodate de cérium dans l'azotate de potassium 21
le sulfate de potassium 21
le sulfate de magnésium 21
le chlorure de magnésium 21
Cétohexoses, réactions colorées des — 451
1-Céto-tétrahydro-naphtalène 171, 343
Cétyles 45
3-Chloro-acenaphtène 189
m-Chloro-acétanilide 444
m-Chloro-aniline 444
m-Chloro-p-nitro-acétanilide 444
m-Chloro-p-nitro-aniline 444
m-Chloro-p-nitro-benzonitrile 444
m-Chloro-p-nitrobenzoyle, chlorure de — 444
2-(m-Chloro-p-nitrophényl)-benzothiazole 444
Chlorure de l'acide acenaphtène-3-sulfonique 197
Chlorure de l'acide 4-nitro-acenaphtène-3-sulfonique 199
Cinchonine-azotate de bismuth; emploi comme indicateur 383
Cobalt, réduction du — trivalent dans les solutions de cobaltammines 112, 155
Coefficients de température des potentiels . . . 471
Colorants, caractérisation spectroscopique des — 218, 411
Complexes, influence de la formation de complexes sur l'établissement de l'équilibre dans quelques systèmes d'oxydation-réduction 93
Composés moléculaires dans l'acier liquide 331
Condensation de l'éthane (photochimie) 276
Conductivité; changements de — dans les systèmes de violet cristallisé et d'acides carboxyliques 317
Constante chimique, son expression thermodynamique 424
Corps $C_{30}H_{44}O_4$ 165
Cristallisation, vitesse de — du cuivre cathodique 179, du benzonaphtol 224
Cuivre, sulfate cuivrique pentahydraté 6
— — trihydraté 6
— — monohydraté 6

Cuivre, vitesse de cristallisation du — cathodique 179
Cyclohexanone 343
Cyclopentanone 62
Cysteyl-glycine, son action dans les solutions des sels de cobalt 156
Cystine, son action dans les solutions des sels de cobalt 125, 150
dosage de la — dans les protéines 151, 242

D

Dehydrothio-*p*-toluidine 443
Déshydratation en fonction de la température, appareil enregistreur automatique 6
Désoxydation, influence des composés moléculaires sur les équilibres de — 331
3.4-Diamino-1-phényl-naphtalène 346
Diamido-*o*-azothiols 51, 53
Dibromo-phényl-tétraline 344
Dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$ 167
3.5-Diéthoxy-1.2.4-thiodiazol 55
1.1′-Diméthyl-7.7′ dihydroxy-8.8′-dinaphtyl-méthane 170, 172, 177
Diméthyl-dinaphtopyrane 177
1.8-Diméthyl-7-hydroxynaphtalène 170
1.8-Diméthyl-naphtalène 170
2.6-Diméthyl-naphtol 170
Diméthyl-naphtopyrane 172
1.7-Dinitro-naphtalène 173
Di-*o*-nitrophényl, disulfure de 445
Dioxime de la dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$ 167
Diphénylcarbazide 302
Diphénylcarbazone 303
Diphénylthiourée 52
Dipropylpentadécyl-carbinol 204

E

Électrodes de calcium du troisième ordre 10
Électrolyse des solutions aqueuses de sels de glucinium 436
Éthane, action des rayons ultraviolets sur l' 263
condensation de l' 276
décomposition et condensation photochimique de l' 266
Éther méthylique de l'acide oléanonique 168
oxime de — 169

F

Ferrite 76
Formamidine 52
Fructose 450, 453

G

Galactose 449
Glucides simples 448
Glucinium, électrolyse des solutions aqueuses de sels de — 436
préparation des sels de glucinium 436
Glutarate de baryum 62
Glutathion, effet polarographique du — dans les solutions des sels de cobalt 156

H

Hémicellulose 448
Hexafluorure de silicium (ion) 37
Hydratation des ions $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$ 518
Hydrates de l'oxalate de bismuth 6
du sulfate cuivrique 6
du sulfate de manganèse 67
Hydrazide 12-oxystéarique 466
Hydrogène mésohydrique 42
Hydrogène, son activation dans les groupes sulfhydryles de quelques thioacides 148
Hydroxonium, ion de — 40
7-Hydroxy-1-tétralone 171, 175

I

Imide glutarique *N*-méthylée 61
Imides succiniques 61
Indicateur, cinchonine-azotate de bismuth comme 383
Iodure de calcium, solubilité 339
Iodures, dosage argentométrique 383
en présence de chlorures 387
en présence de bromures 387
en présence de chlorures et de bromures 390
en présence de cyanures 391
en présence de thiocyanates 392
Iridium comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 482

L

Liaison polaire 36, 37
Liaison semipolaire 37, 41, 42
Liquides intermédiaires, leurs potentiels 469
Livres nouveaux:
A. Hamsík: Lékařská chemie 91
J. Heyrovský: Použití polarografické methody v praktické chemii 185

M

Manganèse, influence de l'addition de à l'acier liquide 331
Manganèse, sulfate de monohydraté, tetrahydraté, pentahydraté 68
heptahydraté 70
Mannose 455
Martensite 78
Membrane de parchemin, son influence sur les nombres de transport des cations 211
Mercure, préparation du chlorure mercurique absolument pur 378
Mercure, préparation du phosphate mercurique 13
Mercure, triboluminescence des halogénures mercureux 367
préparation de ces derniers à l'état pur 370
Métaux de la famille du platine comme catalyseurs du dépôt électrolytique de l'hydrogène 479
7-Méthoxy-1-méthyl-3.4-dihydronaphtalène 175
7-Méthoxy-1-méthyl-naphtalène 176
7-Méthoxy-1-tétralone 175
1-Méthyl-7-acétamino-naphtalène 173, 177
1-Méthyl-7-amino-naphtalène 176
1-Méthyl-7-benzoyl-hydroxy-naphtalène 173, 176
1-Méthyl-8-bromo-naphtalène 170
1-Méthyl-7-hydroxy-naphtalène 170, 173, 176
Méthylimide glutarique 61, 63
1-Méthyl-7-hydroxy-8-(4-nitrobenzène-azo)-naphtalène 172
1-Méthyl-7-méthoxy-3.4-dihydronaphtalène 172
1-Méthyl-naphtalène 171
1-Méthyl-2-naphtol 170
1-Méthyl-7-naphtol 170, 171
1-Méthyl-7-nitro-naphtalène 173
Méthyl-phénylhydrazone de galactose 449
N-Méthyl-pipéridine 61
N-Méthyl-α-pipéridone 61, 65
Méthylthiourée 53
Miazthiol 53, 54
Microanalyse polarographique de la cystine 243
de la cystéine 238
Molybdène, hexavalent 93
pentavalent 93
complexes 93
Monosemicarbazone de la dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$ 168
Morphine, effet de l'hydrochlorure de sur les maxima des courbes polarographiques 428

N

Naphtalènes diméthylés 170
1-Naphtyl-magnésium, bromure de 343
Nitrile hippurique 310

3-Nitroacenaphtène 191, 193, 195
4-Nitroacenaphtène-3-sulfonate de méthyl 193
3-Nitro-4-acétamino-1-phényl-naphtalène 345
7-Nitro-1-amino-naphtaline 173
3-Nitro-4-amino-1-phényl-naphtalène 345
2-(*m*-Nitro-*p*-chlorophényl)-benzothiazole 446
2-(*m*-Nitrophényl)-benzothiazolyl-*p*-*p'*-disulfure 446
4-Nitro-1-phényl-naphtalène 345
4'-Nitro-4-pipérazyl-azobenzène 498, 501
7-Nitro-1-tétralone 171, 174

O

Oiazthiols 52
Oithiazols 53
Osmium comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 480
Oxime de l'éther méthylique de l'acide oléanonique 168
Oxydation-réduction, influence de la formation des complexes sur l'établissement de l'équilibre dans quelques systèmes d' 93
o-Oxyquinoléine dans le dosage du tungstène 136
Oxystéarique, acide --, hydrazide - 466

Palladium comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 485
Palmitate d'éthyle 204
Papavérine, effet de l'hydrochlorure de -- sur les maxima des courbes de voltage 432
Perlite 76
Phénazine 346
1-Phénoéthyl-2.3-diméthyl-pyrazolone -(5) 90
1-Phénoéthyl-3-méthyl-4-amino-pyrazolone-(5), dérivé benzalique de la — 88, bishydrochlorure de la -- 89
1-Phénoéthyl-3-méthyl-4-isonitroso-pyrazolone-(5) 87
1-Phénoéthyl-3-méthyl-pyrazolone-(5) 84, 86
Phénoéthyl-pyrazolone 84
Phényl-dialine 344
1-Phényl-3.4-dihydronaphtalène 171, 344
Phénylhydrazone de mannose 455
Phénylmagnésium, bromure de -- 343
Phényl-méthyl-thiourée 53
1-Phénylnaphthalène 171, 343, 344
1-Phényl-naphtalène-3.4-phénazine 346
Phénylosazone de fructose 451
Phénylosazone de glucose 450, 452, 453, 456
Phénylosazone de xylose 451, 452, 453
N-Phényl-pipérazine 497, 498, 499
Phényl-thiourée 51, 54
Pipérazine 497
4-Pipérazylazobenzène-4'-sulfonate de sodium 498, 502
Platine comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 481
Polarographie; études polarographiques avec la cathode à gouttes de mercure 112, 148, 238, 427, 436, 479
Polymérisation d'ions renfermant de l'oxygène 93
Potentiels de diffusion 469
Praseodyme, caractéristiques 279
isolement 279, oxydes 282, trichlorure 280
Primulines 443
4-*n*-Propylnonadécane 204, 207
4-*n*-Propylnonadécène-3 205
Protéines, étude polarographique de l'allure d'hydrolyse des - 238
Protéines, nouvelle preuve polarographique 112
allure de la décomposition des -- 248
hydrolysats des — 238

Pseudobases 317
Pyrrolidines 61
α-Pyrrolidones 61

Q

Quinine, effet de l'hydrochlorure de sur les maxima des courbes polarographiques 433

R

Rayons ultraviolets, leur action sur l'éthane 263
Rhodium comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 486
Ruthénium comme catalyseur du dégagement cathodique de l'hydrogène 488

S

Sapogénine de la betterave à sucre 165
Sérum du sang, pour supprimer les maxima sur les courbes polarographiques 113
Solubilité de l'iodate de calcium dans l'eau et dans les solutions aqueuses de quelques électrolytes 339
Solubilité de l'iodate de cérium dans l'azotate de potassium 21
le chlorure de magnésium 21
le sulfate de magnésium 21
le sulfate de potassium 21
Solubilité des hydrates du sulfate de magnésium 67
Spectroscopie; caractérisation spectroscopique des matières colorantes 218
Strychnine, effet de l'azotate de — sur les maxima des courbes polarographiques 433
Sulfhydryle, effet polarographique du groupe — dans les solutions des sels de cobalt 156
Surtension de l'hydrogène à la cathode à gouttes de mercure 493

T

Tétrahydrothiazol 53
1-Tétralone 171, 173, 343
Thermodynamique, remarques sur la troisième loi de 415
Thiazole 443, 444
Thioacides, effet polarographique des dans les solutions des sels de cobalt 158
dosage des 151
N'-*p*-Toluène-sulfo-*N*-phényl-pipérazine 501
Transport, nombres de
de Hittorf... 528
de Baborovský... 524
Transport; influence d'une membrane de parchemin sur les nombres de — des cations 211
Triboluminescence des halogénures mercureux 367, 503
Tricyclodécane 2
Troostite, structure 76
Tungstène, dosage 136

V

Violet cristallisé, changements de conductivité de la base du 317
Vitesse de cristallisation 222

X

Xylonobromure de cadmium 450, 451, 455
Xylose 449, 451, 452, 453, 454, 455

SUR L'ADAMANTANE, NOUVEL HYDROCARBURE EXTRAIT DU NAPHTE

par S. LANDA et V. MACHÁČEK.

Aux environs de Hodonín, en Moravie, se trouve le plus puissant des gisements pétrolifères tchécoslovaques. Ainsi que l'a montré le professeur F. Schulz, son naphte est identique à celui puisé à Gbely, localité pas trop éloignée de Hodonín. Suivant ce chercheur, ni l'un ni l'autre de ces naphtes ne renferme d'essence; comme produit le plus volatil, ils fournissent 3% environ d'une fraction passant de 150 à 250°, caractérisée par une odeur de térébenthine et distillant déjà à 100° dans un courant de vapeur d'eau.

Comme l'a constaté, le premier, M. J. Mžourek, la vapeur d'eau à 100° chasse de ce naphte environ 30% d'un produit volatil. Nous avons essayé d'établir sa composition. Les résultats de ces essais ont été présentés, par nous deux, en commun avec M. J. Mžourek, au XIIième Congrès de Chimie industrielle tenu en septembre 1932 à Prague, sous forme d'une communication succincte.

En vue d'identifier les divers hydrocarbures du naphte en question, nous avons tâché avant tout, autant que le permettaient nos modestes moyens d'investigation, de nous approcher aux points d'ébullition des hydrocarbures présumés par des distillations réitérées. Les liquides obtenus par ces rectifications grossières ont été épuisés ensuite au moyen d'acide sulfureux liquide; les extraits sulfureux, de même que les résidus, ont été soumis à de nouvelles rectifications.

Nous avons pensé que la fraction aromatique passant entre 190 et 195° renfermerait du durène et de l'isodurène, dont les points de fusion sont assez élevés, ce qui permettrait de les séparer par refroidissement modéré. Toutefois, il a fallu descendre plus bas que 20° au-dessous de zéro pour voir apparaître les premiers cristaux. Pour compléter la cristallisation, nous avons poussé le froid jusqu'à 80° au-dessous de zéro, puis essoré le mélange réactionnel. Le produit cristallisé possédait une odeur pénétrante, plus forte que celle du liquide générateur, alors que le filtrat était presque inodore.

Ce qui nous a surtout frappé, c'est le grand éclat de nos cristaux. L'examen à la loupe nous a montré qu'il s'agit de cristaux présentant une symétrie considérable et qui paraissaient appartenir au moins au système tétragonal. M. Ullrich, agrégé de l'Université Charles à Prague, eut l'amabilité de les étudier de plus près et constata ce qui suit: Les cristaux sont isométriques, d'un diamètre allant de 0·2 à 0·4 *mm*; le plus souvent ils sont limités idiomorphiquement. Observés au microscope de polarisation, à la lumière ordinaire, ils présentent des sections triangulaires et quadratiques. Examinés de plus près, ils se révèlent être des octaèdres (1, 1, 1) dont les coins sont souvent tronqués par de petites facettes d'un cube (1, 0, 0). Les cristaux sont incolores, mais contiennent régulièrement une proportion notable d'inclusions liquides et même gazeuses. *Entre nicols croisés ils se montrent parfaitement isotropes.*

Le fait que nos cristaux appartiennent au système cubique est, à notre avis, d'une importance capitale, car parmi plus d'un demi-million de composés organiques on n'en trouve que quelques-uns qui présentent dans leur molécule une symétrie aussi parfaite qu'ils se séparent en cristaux cubiques.

La constatation que les cristaux de notre hydrocarbure appartiennent au système cubique a apporté une simplification considérable aux recherches visant à l'établissement de la constitution du corps. En effet, des considérations d'ordre stéréochimique nous ont enseigné qu'on ne saurait être en présence que d'un seul hydrocarbure compatible avec cette forme cristallisée, et qui est le tricyclodécane inconnu jusqu'à présent. Seul cet hydrocarbure offre une parfaite symétrie de ses atomes de carbone telle que la représentent l'image suivante:

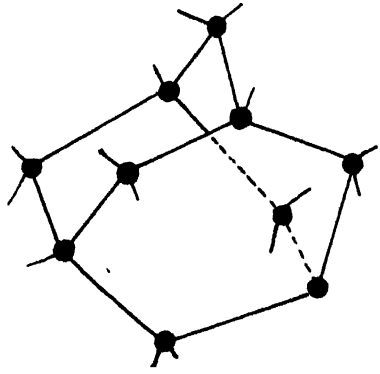


Fig. 1.

La supposition qu'il s'agit ici de l'hydrocarbure présentant la structure ci-dessus est corroborée par la détermination du poids moléculaire. Pour déterminer ce dernier, nous avons d'abord essayé d'employer la méthode de Rast, mais sans succès, car l'hydrocarbure est tellement volatil qu'il se sublime même dans ses solutions camphrées.

C'est pourquoi nous nous sommes adressés à la modification Beckmann de la méthode cryoscopique de Raoult:

Benzène (solvant) 18·0 *gr.*
Hydrocarbure étudié 0·4728 *gr.*
Dépression 1·672°.
Poids moléculaire trouvé 135, 4.
Poids moléculaire calculé pour $C_{10}H_{16}$ 136, 1.

L'analyse élémentaire confirme, elle aussi, la formule $C_{10}H_{16}$:

Substance: 0·0898 *gr*, CO_2 0·2912 *gr*, H_2O 0·0931 *gr*.
$C_{10}H_{16}$: Calculé C 88·15%, H 11·85%.
Trouvé C 88·45%, H 11·59%.

Ce qui milite en faveur de la structure signalée plus haut c'est que son modèle stéréochimique ne présente pas la moindre tension, comme le montre d'ailleurs sa chaleur de combustion:

Substance: 0·1666 *gr.*
Élévation de température 0·758°.
Valeur en eau du calorimètre 3367 cal.
Chaleur de combustion à volume constant pour 1 *gr*: 10·666 cal.
Chaleur de combustion moléculaire 1.451·7 cal.

Ajoutons que l'étude du rœntgenogramme exécuté d'après le procédé Debay-Scherer par M. Ullrich, établit également que les cristaux appartiennent au système cubique et que l'hydrocarbure présente deux sortes de liaison des atomes de carbone.

C'est seulement après que M. Ullrich aura dressé le diagramme Laue sur des cristaux de dimensions suffisantes (dont l'obtention nous a d'abord présenté certaines difficultés), qu'il sera possible d'établir exactement la position des atomes dans la molécule, ainsi que le nombre des molécules dans l'élément cristallin.

Quant à la preuve purement chimique de la constitution de notre hydrocarbure, nous tâcherons de la donner par sa synthèse. Ainsi que l'arrangement atomique dans sa molécule le fait présumer, notre hydrocarbure est caractérisé par une stabilité extraordinaire. Aussi n'est-il

point probable qu'on puisse fournir la dite preuve par oxydation. L'arrangement des atomes de carbone que nous attribuons à notre hydrocarbure étant identique à celui des atomes de carbone du diamant, nous lui donnons le nom d'*adamantane*.

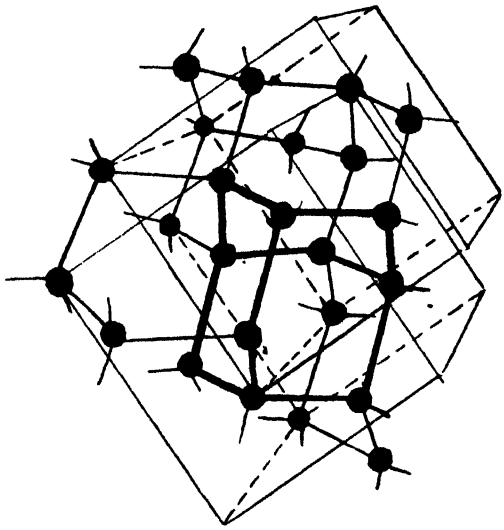


Fig. 2.

Nous avons constaté la présence de l'adamantane non seulement dans l'extrait obtenu au moyen de l'acide sulfureux liquide, donc dans la portion „aromatique" du naphte initial, mais surtout dans les fractions non solubles dans le dit liquide. Les fractions qui avaient une forte odeur terpénique devenaient presque inodores après l'élimination de l'adamantane. L'odeur de ce dernier rappelle à la fois celle du camphre et celle de l'essence de térébenthine.

Nous nous sommes assurés que c'est l'adamantane le véritable porteur de l'odeur agréable caractérisant le naphte de Hodonín et de Gbely.

Il se distingue par une très forte réfringence. L'indice de réfraction, déterminé par M. Ullrich au moyen de la méthode d'immersion en solution dans un mélange d'essence d'anis et d'essence de cannelle a été trouvé 1·568 + 0·003 à la lumière sodique.

La densité est de 1·07 environ. Le corps se sublime aisément sans subir la moindre décomposition même en opérant avec une flamme très aiguë du chalumeau. Il se dépose sur les endroits froids du tube

d'essai sous forme de menus octaèdres. Il résiste à l'action des rayons X. Ni le mélange chromique ni le permanganate en solution alcaline, ni encore une ébullition prolongée de plusieurs heures avec l'acide azotique concentré ne l'attaquent point. Par contre, l'acide sulfurique concentré produit une carbonisation.

Le point de fusion de l'hydrocarbure, déterminé en tube capillaire scellé, est très net. Il est situé à 268°. En tube ouvert, il y a naturellement sublimation complète.

L'adamantane peut être considéré comme la substance mère d'une nouvelle famille tricyclodécanique.

De même que le naphtalène est solide et son homologue méthylé est liquide, les dérivés alcoylés de l'adamantane pourraient constituer des liquides visqueux entrant dans la constitution des huiles minérales.

Les poids spécifiques élevés des huiles extraites du naphte de Hodonín, leurs points d'inflammation peu élevés et la grande stabilité des fractions lourdes parlent également en faveur de cette hypothèse.

Nous pensons qu'il sera désormais possible d'extraire l'adamantane d'autres pétroles naturels.

Institut des combustibles à l'École Polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

AN APPARATUS FOR AUTOMATIC REGISTRATION OF DEHYDRATION WITH INCREASING TEMPERATURE

by S. ŠKRAMOVSKÝ.*)

Water in crystalline hydrates can be of two kinds: water of hydration (crystal water) or water of constitution. In chemical compounds often both kinds are found (aquo compounds, hydrates of hydroxides, etc.) and it is generally difficult to decide to which kind the water present belongs. When the element in question is capable of forming complexes, or gives soluble compounds, it is possible to derive reliably the function of the water as well as the number of its molecules from analogy or from the coordination number and the behaviour in relation to dissociation. However, this task is much more difficult with substances which are insoluble or which undergo hydrolysis. Here one of the means of discriminating between water molecules of different function is their behaviour in a dehydrating medium, in drying the substance either at room temperature above sulphuric acid or at a higher temperature. Although the second method has been applied to many compounds, it only rarely gives unambiguous results. The substance is dried generally at a constant temperature in the neighbourhood of 100° C. It would be risky to suppose that only the water remaining at this temperature in the form of lower hydrates is water of constitution. If, for instance, bismuth oxalate retains at 100° C two molecules, and at 130° C one molecule of water, how many molecules are to be considered as coordinated? It can not be assumed also that a given temperature, say 100° C, will be for all analogous compounds the limit, at which only the molecules of water of hydration are given off without any loss of water of constitution.

Better results are attained by drying at increasing temperature. A definite hydrate is stable up to a certain temperature where its decomposition begins; similarly also compounds containing water of

*) Published in Czech in No. 20 of the "*Chemické Listy*" 1932, celebrating Prof. E. Votoček's sixtieth birthday, p. 521.

constitution are characterized by a certain temperature interval within which they are stable. Following up the decrease in weight as a function of uniformly increasing temperature a distinct halt appears on the graph indicating the existence of individual hydrates, or enabling us to distinguish crystal water from water of constitution which is held more strongly.

Proceeding from this supposition M. Guichard[1]) studied the dehydration of sodium phosphate and aluminium hydroxide with increasing temperature by weighing the substance contained in a drying oven by means of a hydrostatic balance the deflection of which was compensated by adding a certain volume of oil from a burette connected to a vessel filled with oil into which a hydrostatic float was immersed. During an investigation of the hydrates of bismuth oxalate the present author, having to solve the problem of assigning the proper function to different water molecules, constructed an apparatus based on Guichard's idea, but improved so far that the decrease of weight on drying with increasing temperature is registered automatically. The graphs obtained with this apparatus are very characteristic and free from errors of observation which otherwise may arise through vibration of the balance beam, especially at higher temperatures, when the deflection is observed or compensated directly.

The apparatus*) consists of a regulable electric drying oven, the temperature of which can attain 180° C. A weighed amount of the substance is lying in the drying oven on a dish suspended on a long thread passing through the cover of the drying oven and the balance case to a hook on the left arm of an analytical balance. To the middle of the beam a mirror is attached reflecting the image of a lighted slit into a rotating drum with sensitive photographic paper. The motion of the drum is transmitted by a gear to the regulator of the electric drying oven the temperature of which is thus increased regularly with time, when the drum rotates. The drum is revolved by an electric motor one rotation being performed according to need in a time of 50 minutes to 6 hours. The loss of weight is compensated by buoyancy of a hydrostatic float in paraffin oil (a glass rod of a definite diameter suspended from the right balance arm). As the viscosity of the oil alone was insufficient to damp the vibration of the beam, a circular brass plate was attached to the glass rod below the oil level which reduced the vibration of the beam to a minimum. When the apparatus

*) Manufactured by Dr. V. and J. Nejedlý, Praha-Vokovice, Husova 76.

is in action, the loss of water is compensated by oil, the deflection of the beam increasing steadily, whereby the beam of light reflected by the mirror draws on the photographic paper a graph describing the progress of dehydration with increasing temperature. The temperature is registered automatically during the dehydration process

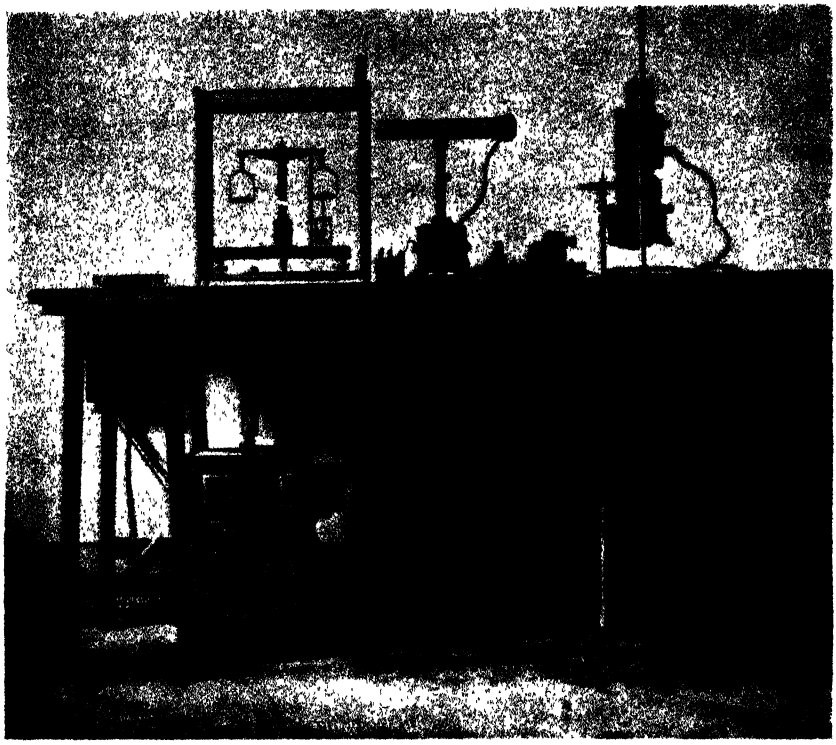


Fig. 1.

by means of a mercury thermometer, platinum contacts distributed along the whole length of the capillary switching on at regular intervals an electric lamp copying into the graph the image of a vertical slit. The sensitivity of the balance is normally 1 *mg*, the deflection of the light beam 10 *cms* at a load of 0·2 *gr*. The amount of substance taken for the experiment should be such, that 1 or 2 *cms* correspond to 1 molecule of water. The whole apparatus works automatically without supervision and the curves are the more characteristic the longer is the time of dehydration.

As an example of the application of this apparatus, which was tested on a series of known compounds as well as on the newly studied hydrates of bismuth oxalate, a graph is appended showing the dehydration of the pentahydrate of cupric sulphate. Cupric sulphate

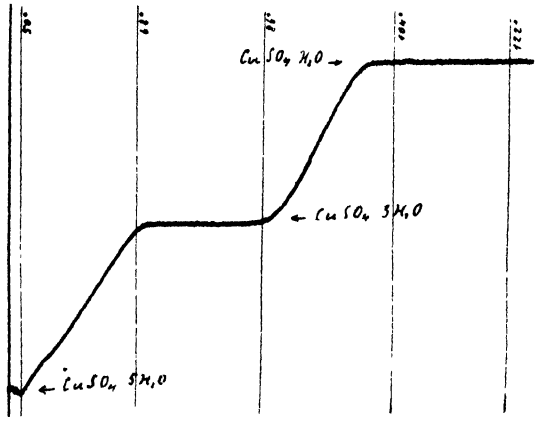


Fig. 2.

forms a penta-, a tri- and a monohydrate, as was ascertained by X-ray spectrometry, besides other methods and all these hydrates and the higher temperature limits of their stability are found also on the dehydration curve.

Institute of pharmaceutical and applied chemistry of the Charles' University, Prague.

Literature:

[1]) *Bull. Soc. Chim.* 1925, *37*, 251, 381; *ibid.* 1926, *39*, 1113.

ON THE CALCIUM ELECTRODES OF THE THIRD ORDER

by J. VELÍŠEK and A. VAŠÍČEK.

Electrodes of the third order are according to Luther[1]) metal electrodes surrounded with a mixture of two difficultly soluble salts (depolarizers) and immersed in an electrode solution saturated with both these salts. One of the depolarizers has a cation corresponding with the metal of the electrode, the other one a cation common with the electrolyte of the electrode solution, the anions of the depolarizers being the same. Such electrodes were proposed for estimating the concentration of the cation of the electrode solution in instances where the metal of a first order electrode would be attacked by the water solution in contact with it, as e. g. calcium, thallium etc.

Luther himself constructed the calcium electrode

$$Pb/PbSO_4, \quad CaSO_4/CaCl_2.$$

A lead electrode in form of lead amalgam is covered with a mixture of lead and calcium sulphates saturating the electrode solution of calcium chloride. The potential, ε, of this electrode depends primarily on the concentration of lead ions, $[Pb^{\cdot\cdot}]$, in the electrode solution. Expressing this concentration in terms of calcium ion concentration, $[Ca^{\cdot\cdot}]$, (from the ratio of the known solubility products of both depolarizers) and inserting into the formula of Nernst, we obtain

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \cdot ln\,[Ca^{\cdot\cdot}],$$

where ε_0 is the hypothetical potential of calcium in this electrode. Of course, when measuring the calcium ion concentration of a solution (say of $CaCl_2$), by means of such an electrode, due regard must be paid to the calcium ions arising also from one of the depolarizers ($CaSO_4$) which may be neglected only in more concentrated electrode solutions. For the same reason a depolarizer of the lowest possible solubility is chosen.

Harnapp[2]) arrives at a mathematical expression which enables him in certain instances to calculate the change of the cation concentration in the electrode solution from the original cation concentration of this solution and the known solubility products of both depolarizers. Spencer[3]) applies (for thallium ions) a constant correction by measuring the potential of the electrode containing pure water saturated with both depolarizers, without, however, due attention to the influence of the first depolarizer ($PbSO_4$) on the solubility of the other one.

Luther[1]) states the following conditions for the stability and reproducibility of his electrode: 1. The first depolarizer ($PbSO_4$) must be less soluble than the other one ($CaSO_4$), for otherwise the electrolyte of the electrode solution ($CaCl_2$) would react with the first depolarizer, the second depolarizer being formed in this reaction. 2. The first depolarizer ($PbSO_4$) must be less soluble than the salt composed of its cation ($Pb^{\cdot\cdot}$) and the anion of the electrode solution (Cl'), because otherwise this salt ($PbCl_2$) would be formed. 3. The salts present must not form mixed crystals or double salts with each other. 4. They must not react with each other or with the material of the electrode.

Luther's electrode fulfils the first three conditions. As to the fourth one Luther himself thinks that it does not hold because of the change of colour of the depolarizer brought about by reduction of lead sulphate to lead sulphide. According to his measurements, made for orientation only, the electrode became steady after two days.

This electrode was studied more fully by Velíšek and Švencon.[4]) The potentials of the individual electrodes containing the same solution and measured against a decinormal calomel electrode often differed considerably and varied irregularly showing, however, no systematic change. Besides this the fairly high solubility of calcium sulphate as the second depolarizer makes this electrode unsuitable for estimating the concentration of calcium ions.

For measuring this quantity in blood and serum M. Corten and J. Estermann[5]) attempted to construct following two types of electrodes of the third order:

$$\text{I.}\quad Ag/Ag_2C_2O_4,\quad CaC_2O_4/Ca^{\cdot\cdot},$$
$$\text{II.}\quad Zn/ZnC_2O_4,\quad CaC_2O_4/Ca^{\cdot\cdot}.$$

The electrode of the first combination was always freshly silvered and the authors state that the potentials became steady after only a few minutes. However, they discard this electrode as unsuitable for

physiological solutions because of the presence of chlorine ions in them, silver chloride being then formed. Besides this also the first condition of Luther is not satisfied, silver oxalate being more soluble than calcium oxalate. The present authors found that using more concentrated solutions of calcium chloride the potential of such electrodes remains steady within the limits of experimental error only within 1 to 2 days after constructing the electrode, the formation of silver chloride being slow.

The second combination was considered as suitable by the mentioned authors, because in calcium chloride solutions the potentials became steady and reproducible after half an hour. However, Le Blanc and Harnapp[6]) who investigated the same type of electrodes in somewhat altered form reached results quite contrary to those of Corten and Estermann. In the first few minutes the potentials were consistent, but then systematic variations occurred in all electrodes, which did not become stable even after four weeks.

The present authors tried the electrode

$$Pb/PbC_2O_4, \quad CaC_2O_4/Ca^{\cdot\cdot}$$

which fulfils the first two conditions of Luther. Because of the existence of two hydrates (mono- and trihydrate) of calcium oxalate experiments were made first with a mixture of both hydrates which, however, gave unsatisfactory results. Electrodes were then constructed containing only the monohydrate and the same electrode solution. Their potentials were first equal within about two millivolts, but later on differences between them grew larger, the mean value for electrodes with the same solution falling systematically. This electrode is thus also unsuitable for practical use.

A silver electrode cannot be used with a solution of calcium chloride, because all silver salts corresponding with the difficultly soluble calcium salts are more soluble than silver chloride. For similar reasons also a mercury electrode cannot be used in presence of chlorine ions, calomel being formed. Experiments were also made with a silver electrode using silver phosphate and calcium phosphate as depolarizers. These depolarizers underwent a change merely in shaking them with a calcium chloride solution. In more concentrated solutions (0·1-, 0·05- and 0·02-normal) of calcium chloride the originally yellow colour of the mixture of phosphates turned grey-violet, whereas in more dilute solutions (0·01-, 0·005-, 0·002-, 0·001-normal) and in water saturated with both depolarizers the colour of the precipitate remained yellow.

At the lower concentrations mentioned, both types of the silver electrodes, containing either a mixture of oxalates or that of phosphates as depolarizers, show practically the same potential as the corresponding electrodes with pure water saturated with the depolarizers. This is explained by calcium chloride reacting with the silver salt thus:

$$CaCl_2 + Ag_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + 2\,AgCl$$
$$3\,CaCl_2 + 2\,Ag_3PO_4 \rightarrow Ca_3\,(PO_4)_2 + 6\,AgCl\,.$$

It remains to mention the experiments on calcium electrodes with iodate depolarizers. The first combination of this type fulfilling the first two of Luther's conditions was

$$Pb/Pb\,(IO_3)_2,\quad Ca\,(IO_3)_2/Ca^{\cdot\cdot}\,.$$

As electrode solution calcium chloride was used. Lead was used in the form of a 2% amalgam. Two or three days after the construction of the electrode a distinct formation of a yellow precipitate of lead iodide was observed. The presence of iodine ions was proved also by a qualitative test. It could be expected that the potentials of the electrodes will fluctuate considerably and change systematically, which was confirmed by observing their potential for a few days.

Similarly also the experiments with a mercury electrode covered with mercurous and calcium iodates as depolarizers*) were entirely unsuccessful in consequence of the simultaneous use of a mercurous salt and a chloride in the electrode solution.

Besides the combinations mentioned we studied more fully a calcium electrode of the third order containing mercury as electrode metal and corresponding phosphates as depolarizers:

$$Hg/Hg_3\,(PO_4)_2,\quad Ca_3\,(PO_4)_2/Ca^{\cdot\cdot}.$$

In this instance no reliable data on the solubility of the depolarizers were found in literature. Mercuric phosphate was prepared by precipitating mercuric nitrate (Merck D. Ap. V. 5) with disodium hydrogen phosphate in presence of nitric acid, and washing it repeatedly with redistilled water. Calcium phosphate used was Merck's sample „purissimum", washed also carefully before use with redistilled water. As electrode solution calcium nitrate (Riedel-de Haën, crystal. pro analysi) was used. The mixture of the depolarizers was first carefully washed with the electrode solution and then shaken for 24 hours with the final solution before constructing the electrodes.

*) Made in collaboration with K. Švencon.

The electrodes of the form H were measured against a decinormal calomel electrode. Both electrodes were connected by an Ω-bridge filled with filter paper soaked with a 0·5-normal solution of potassium nitrate. It is necessary that the amalgamated platinum wire of the electrode be entirely covered with mercury. The potential differences were measured by means of a K-type potentiometer of Leeds and Northrup. All electrodes (five for each concentration in the first series, four in the second series) were constructed simultaneously and kept in an oil thermostat at a temperature of 18·0°C.

Table I. gives the mean values obtained within an interval of a few days. The time elapsed (in hours) between the construction of the electrodes and the measurement is stated in the second column.

Table I.

Day of measurement	Age of the electrodes	Concentration in gram-equivalents per litre							Water
		0·2	0·1	0·02	0·01	0·005	0·002	0·001	
17. XII. 1931	6	0·2350	0·2246	0·2088	0·1999	0·1978	0·1872	0·1864	0·1816
18. XII. 1931	30	0·2433	0·2341	0·2156	0·2118	0·2077	0·2000	0·1993	0·1958
19. XII. 1931	48	0·2444	0·2350	0·2210	0·2127	0·2088	0·2014	0·2005	0·1979
19. XII. 1931	55	0·2448	0·2341	0·2209	0·2131	0·2097	0·2011	0·2003	0·1968
20. XII. 1931	71	0·2452	0·2354	0·2211	0·2134	0·2090	0·2017	0·2011	0·1971
21. XII. 1931	95	0·2466	0·2368	0·2226	0·2144	0·2105	0·2018	0·2018	0·1985
21. XII. 1931	103	0·2463	0·2370	0·2222	0·2138	0·2097	0·2018	0·2013	0·1985
22. XII. 1931	119	0·2475	0·2378	0·2223	0·2150	0·2102	0·2025	0·2019	0·1985
22. XII. 1931	127	0·2477	0·2381	0·2232	0·2147	0·2108	0·2029	0·2027	0·1991
23. XII. 1931	143	0·2480	0·2390	0·2238	0·2159	0·2121	0·2045	0·2050	0·2020
23. XII. 1931	151	0·2487	0·2389	0·2230	0·2152	0·2111	0·2033	0·2042	0·1997

Table II. contains the results of the calibration of this calcium electrode according to Nernst's formula (for 18°C):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{\cdot}02887 \,.\, \log\,[Ca^{\cdot\cdot}],$$

for the purpose of estimating the value of the hypothetical normal potential, ε_0, of calcium in this electrode. The potentials, ε_c, measured against a decinormal calomel electrode were recalculated for a normal hydrogen electrode (ε_h), according to the formula (for 18°C)

$$\varepsilon_c = \varepsilon_h - 0{\cdot}3380 \text{ volts.}^{7)}$$

Table II.

Age of the electrodes	ε_0 Concentration in gram-equivalents per litre							ε_0 (mean of the first four values)	Solubility
	0·2	0·1	0·02	0·01	0·005	0·002	0·001		
48	0·6075	0·6057	0·6101	0·6099	0·6143	0·6180	0·6255	0·6083 ± ± 0·0021	(0·00311)
55	0·6079	0·6048	0·6100	0·6103	0·6152	0·6177	0·6253	0·6083 ± ± 0·0025	0·00285
71	0·6083	0·6061	0·6102	0·6106	0·6145	0·6183	0·6261	0·6088 ± ± 0·0021	0·00280
95	0·6097	0·6075	0·6117	0·6116	0·6160	0·6184	0·6268	0·6101 ± ± 0·0020	0·00282
103	0·6094	0·6077	0·6113	0·6110	0·6152	0·6184	0·6263	0·6099 ± ± 0·0017	0·00287
119	0·6106	0·6085	0·6114	0·6122	0·6157	0·6191	0·6269	0·6107 ± ± 0·0016	0·00269
127	0·6108	0·6088	0·6123	0·6119	0·6163	0·6195	0·6277	0·6110 ± ± 0·0016	0·00276
143	0·6111	0·6097	0·6129	0·6131	0·6176	0·6211	0·6300	0·6117 ± ± 0·0016	(0·00328)
151	0·6118	0·6096	0·6121	0·6124	0·6166	0·6199	0·6292	0·6115 ± ± 0·0013	0·00278

As is seen from Table II. the values for the potential ε_0 can be considered practically constant only for the first four concentrations (0·2-, 0·1-, 0·02- and 0·01-normal). At the remaining concentrations (0·005-, 0·002- and 0·001-normal) the absolute values of the hypothetical calcium potential are increasing continually owing to the solubility of calcium phosphate used as depolarizer, the increase of calcium ion concentration due to this cause being not negligible at these dilutions. The potentials became steady after about 48 hours. For this reason the first two measurements (after 6 and 30 hours were not taken into account in making the calculation.

In order to estimate the solubility of calcium phosphate as depolarizer in this electrode we may put for ε in Nernst's equation the value of the potential measured with pure water saturated with both depolarizers, and for ε_0 the value of the hypothetical calcium potential found with the first four concentrations. We can then write

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{\cdot}02887 \,.\, \log k.$$

The values of the solubility, k, calculated from this equation are given in the last column but one of Table II. They are on the whole

constant — 0·00280 — corresponding to a 0·003-normal concentration of calcium ions. (Two values, marked off by brackets, which are, for unknown reasons, much higher, were not taken into account). From this it follows that the applicability of this electrode for measuring calcium ion concentration is practically limited to solutions of higher concentration than 0·005-normal. In more dilute solutions the measurements would be considerably inexact, the differences between the measured potential growing increasingly smaller with dilution, as is seen from Fig. 1 (full curves), the upper half of which gives the dependence of the measured potential on the logarithm of the ion concentration, the lower half that of the potential on the logarithm of the dilution.

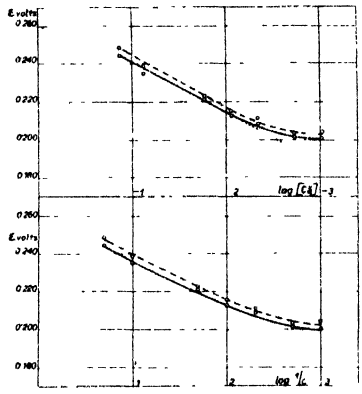


Fig. 1.

The values of the potential measured during a period of several days increase continually at all concentrations. The potentials did not become steady, evidently because the electrodes have not attained equilibrium state. The slow increase of potential with time is apparent from Fig. 2. The full curves in Fig. 1 give the values of potential measured 48 hours after construction of the electrodes, the dashed ones those measured after 151 hours. The dependence of the hypothetical calcium potential, ε_0, calculated from the four highest concentrations (see the last column of Table II) on time (in hours) elapsed from the moment of construction of the electrodes is described in Fig. 3.

The cause of the continual increase of potential of these electrodes is to be sought in an inappropriate choice of the depolarizers. The tricalcium phosphate is decomposed by water with the formation of

calcium hydroxide (see Gmelin-Kraut's *Handb. d. anorg. Chem.* II., 2, p. 295, Heidelberg 1909). Considering the presence of mercuric phosphate as the second depolarizer the dependence of the potential on time is not surprising. It may be noted in this connection that the originally white mixture of both depolarizers turned yellow after a few weeks in all stock solutions. Thus also this combination is unsuitable for constructing a calcium electrode of the third order. The change in potential found in about 100 hours amounts to 3 millivolts.

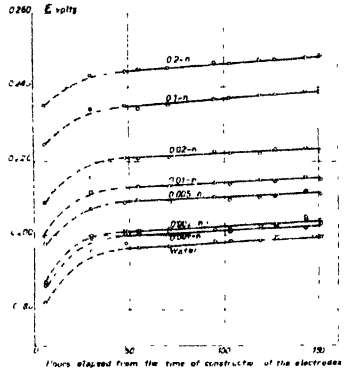


Fig. 2.

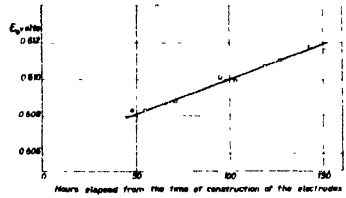


Fig. 3.

It is important to note that the electrodes were kept at constant temperature in the thermostat uninterruptedly during the whole time of investigation of this series In another series of measurements where the thermostat was switched off overnight the results were less regular, the systematic changes of potential being masked (because of changes of solubility of the depolarizers with temperature and slow attainment of equilibrium after regaining the original temperature). These effects produced a false appearance of constancy, as if the electrode had became steady and applicable for the end in view.

As to the applicability of this electrode for determining calcium ion concentration in animal physiological solutions -- apart from the considerable solubility of tricalcium phosphate and the presence of phosphate ions in these solutions — it cannot be used for this purpose because of the presence of chlorine ions in such solutions, even if due account be taken of the dependence of its potential on time. It is impossible to calibrate this electrode with a calcium chloride solution, because the mercuric salt used as depolarizer is reduced by mercury to mercurous salt, and calomel is formed in presence of chlorine ions.

With a calcium chloride solution the conditions are here quite analogous to those of a silver electrode with phosphates as depolarizers.

Harnapp[2]) investigated the combinations

$$\text{I. } Hg/Hg_2WO_4,\ CaWO_4/Ca^{\cdot\cdot},$$
$$\text{II. } Hg/Hg_2C_2O_4,\ CaC_2O_4/Ca^{\cdot\cdot}$$

and studied the influence of sodium nitrate as indifferent electrolyte on the measured potentials. Both types of electrodes were calibrated with calcium nitrate solutions. The value of the potential was changed the more, the higher was the concentration of sodium nitrate. Harnapp explains this by a change of activity. Of both combinations he considers the oxalate one as very suitable. He measured this electrode, when it became steady, after 16 hours, and states that no appreciable change in potential occurred after three days. The following up of the potential for a longer time is important, because it allows us to look more deeply into the chemical processes going on within the complicated system of the electrode. According to our own experience a time of three days is comparatively short for a decision whether the electrode has actually become steady. It is also improbable that mercurous oxalate would be especially stable in comparison with other mercuric or mercurous salts. It is true that a little dependence of the potential on the age of the electrode must not prevent its practical use, for which it suffices, if the potential is reproducible within a short time after construction of the electrode. As is apparent from Harnapp's measurements, this requirement is satisfied in his electrode. Because of the very low solubility of calcium oxalate this electrode could be used profitably up to concentrations as low as 0·0001-molar and is thus to be preferred to the phosphate electrode.

Is it permissible, however, with regard to Luther's second condition, to use these electrodes in solutions containing chlorine ions, thus also in physiological solutions, for estimating the concentration of calcium ions? This is very doubtful, because as in the electrodes with silver as metal silver chloride is formed, in the electrodes with mercury as metal very probably calomel is formed as the least soluble mercury*) salt of all those which can occur in combinations proposed hitherto for constructing calcium electrodes of the third order.

*) It is to be noted that mercuric salts are reduced to mercurous ones in contact with metallic mercury of the electrode.

From the foregoing discussion it follows that no one of the combinations, which should serve as calcium electrodes of the third order and were investigated by us, is entirely satisfactory, one or more of the fundamental conditions formulated by Luther being not fulfilled. These difficulties are not surprising in view of those which are met with even in constructing suitable electrodes of the second order. Because the choice and suitability of the depolarizers depends considerably also on the anion of the electrode solution (e. g. in presence of chlorine ion silver and very probably also mercury must be discarded as electrode metals) and the depolarizers containing heavy metals are often unstable (being for instance decomposed hydrolytically), there is little hope that a search in this direction, to find a satisfactory method for estimating electrometrically calcium ion concentration in solutions, would meet with success. Complications may arise also from the presence of other salts in unknown amounts in the solutions investigated, as is seen from the work of Harnapp, this being especially important in the study of physiological solutions which gave the impetus to a more active attention to this subject in the present time.

Brno, January 1933.

The second physical laboratory of the
Česká vysoká škola technická, Brno.

Literature:

[1]) R. Luther: *Z. physikal. Chem.* 1897, *27*, 364.
[2]) G. O. Harnapp: *Über die Elektroden dritter Art.* Dissertation. Leipzig, 1931.
[3]) J. F. Spencer: *Z. physikal. Chem.* 1911, *76*, 360; *ibid.* 1912, *80*, 125.
[4]) J. Velíšek and K. Švenceon: *Chem. Listy* 1930, *24*, 467.
[5]) M. Corten and J. Estermann: *Z. physikal. Chem.* 1928, *136*, 228.
[6]) M. Le Blanc and G. O. Harnapp: *Z. Elektrochem.* 1930, *36*, 116.
[7]) A. E. Brodsky: *Z. Elektrochem.* 1929, *35*, 833.

HIGHER-VALENCY IONS AND THE ACTIVITY. II. THEORETICAL DISCUSSION ON THE BASIS OF THE POISSON-BOLTZMANN EQUATION.

By J. B. CHLOUPEK, Vl. Z. DANEŠ and B. A. DANEŠOVA.

The paper immediately preceding this one[1]) contained the experimental results of our study on the solubility relations of cerium iodate in aqueous solutions of some strong electrolytes, our aim being to contribute to the question of sufficiency of the "La Mer extension" (as we shall designate the mathematical completion of the original Debye-Hückel theory, due to La Mer, Gronwall and Sandved) to explain *quantitatively* the anomalous results appearing in the cases of high-valence electrolytes. This paper deals exclusively with the theoretical meaning of our experimental work.

The difficulties involved in the mathematical treatment of the case of unsymmetrical electrolytes of the higher valence type are very serious. It is only a year ago[2]) that La Mer and his co-workers succeeded in mastering them sufficiently to complete satisfactorily the work begun in 1928. It is quite out of question to give here all of their necessary deductions in appropriate form. We shall content ourselves with the final expressions.

$$
\begin{aligned}
-\ln f_s = z_1 z_2 \Big\{ & \frac{1}{10^8 a} B_1(x) + \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1 + z_2)^2 \cdot B_2(x) \\
& - \frac{1}{(10^8 a)^3} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)(z_1 + z_2)^2 \cdot B_3^*(x) \\
& - \frac{1}{(10^8 a)^3} (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)^2 B_3(x) \Big\} ,
\end{aligned}
\tag{1}
$$

where

$$B_1(x) = \frac{10^8 \varepsilon^2}{kTD} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{1 + x} ,$$

$$B_2(x) = \left(\frac{10^8 \varepsilon^2}{kTD} \right)^2 \left[\frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x) \right] .$$

$$B_3^* (x) = \left(\frac{10^8 \varepsilon^2}{kTD}\right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3^* (x) - 2\, Y_3^* (x)\right],$$

$$B_3 (x) = \left(\frac{10^8 \varepsilon^2}{kTD}\right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3 (x) - 2\, Y_3 (x)\right];$$

The quantities in square brackets were numerically evaluated and tabulated.[3]) Putting in all the constants and converting to Briggsian logarithms we obtain the last equation on p. 474 of our preceding paper (l. c. 1), here numbered (2): *)

$$\frac{-\log f_s}{(-z_1 \cdot z_2)} = 1{\cdot}53636 \frac{1}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1 + x} + 0{\cdot}21740 \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{(10^8 a)^2} (z_1 + z_2)^2 \left[\frac{1}{2} X_2 (x) - Y_2 (x)\right] - 0{\cdot}15382 \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{(10^8 a)^3} \cdot (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) \cdot (z_1 + z_2)^2 \left[\frac{1}{2} X_3^* (x) - 2\, Y_3^* (x)\right] -$$

$$- 0{\cdot}15382 \frac{1}{(10^8 a)^3} \cdot (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2) \left[\frac{1}{2} X_3 (x) - 2\, Y_3 (x)\right] \qquad (2)$$

These two equations are valid only for *binary* mixtures, i. e. involving the solvent and one solute only, whereas the *ternary* mixtures (ternary in the sense customary in the solubility treatment, not in the phase theory meaning), i. e. solvent and two solute salts, necessitate an additional term of the equation, this term being a function of the ionic concentration of the "added" salt and of the number of charges carried by one ion:

$$q_\nu = \frac{n_1 (\nu_1 z_1^{\nu+1} + \nu_2 z_2^{\nu+1}) + n_2 (\nu_3 z_3^{\nu+1} + \nu_4 z_4^{\nu+1})}{n_1 (\nu_1 z_1^2 + \nu_2 z_2^2) + n_2 (\nu_3 z_3^2 + \nu_4 z_4^2)} \qquad (3)$$

Here signifies:

n_1 number of moles of the saturating salt
n_2 ,, ,, ,, ,, ,, added salt
ν_1 ,, ,, cations of the saturating salt, their valency being z_1
ν_2 ,, ,, anions ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, z_2
ν_3 ,, ,, cations ,, ,, added ,, ,, ,, ,, z_3
ν_4 ,, ,, anions ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, z_4

*) It is necessary to mention there that La Mer and co-workers in their latest paper already referred to inadvertently omitted the powers of the coefficients in their equation, which naturally changes the resulting number. In their previous paper this equation is written correctly. The constants mentioned are also involved implicitly in the equation (1) (the "B" expressions). A typographical error occurs also in the last term of their equation (18), l. c. p. 2283, where one should read q_3 instead of q_2.

It follows necessarily:

$$\nu_1 z_1 = -\nu_2 z_2 ; \qquad \nu_3 z_3 = -\nu_4 z_4 \qquad (4 \text{ and } 4a)$$

and the equation becomes:

$$-\log f_s = -z_1 z_2 \Big\{ 1{\cdot}53636 \frac{1}{10^8 a} \cdot \frac{x}{1+x} + 0{\cdot}21740 \frac{q_2^2}{(10^8 a)^2} \Big[\frac{1}{2} X_2(x) - Y_2(x) \Big] + 0{\cdot}43480 \frac{q_2}{(10^8 a)^2} \cdot (z_1 + z_2 - q_2)\, Y_2(x) - 0{\cdot}15382 \frac{q_2^2 \cdot q_3}{(10^8 a)^3} \Big[\frac{1}{2} X_3^*(x) - 2\, Y_3^*(x) \Big] - 0{\cdot}15382 \frac{q_3^2}{(10^8 a)^3} \Big[\frac{1}{2} X_3(x) - 2\, Y_3(x) \Big] - 0{\cdot}15382 \frac{q_2}{(10^8 a)^3} \cdot \Big[2(z_1 + z_2) q_3 + (z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2)\, q_2 - 3 q_2 q_3 \Big] Y_3^*(x) - 0{\cdot}30764 \cdot \frac{q_3}{(10^8 a)^3} \Big[z_1^2 + z_1 z_2 + z_2^2 \Big] - q_3\, Y_3(x) \Big\} \qquad (5)$$

The validity of this expression can be tested in various ways. One of the best methods consists in determining the solubility changes, due to added electrolytes, of an appropriate difficultly soluble salt. La Mer (l. c.) contented himself with the proof that in his case the calculated "a" values are not absurdly low or even negative. We shall go farther and endeavour to obtain not only acceptable ionic diameters but also values consistent with those given by modern physics on the basis of considerations of another nature.

Discussion of the Numerical results.

In the following four tables there are given the activity coefficients, and the quantities characterizing the solutions in question. The "experimental" activity coefficient is defined by the expression:

$$-\log f_{\text{exp.}} = \log S/S_0 - \log f_0 \qquad (6)$$

The first graph gives the curve of $\log S/S_0$ as function of the concentration. It shows the characteristic "hump" (La Mer's term). In the last column of the table are the activity coefficients calculated from the Debye-Hückel equation for the ionic diameter $a = 0$. (The first column of each table gives the concentration of the added salt, expressed as mols to 55.51 mols H_2O ($= 1000$ g), the third contains the ionic strength μ:

$$\mu = \frac{z_1^2 m_1 + z_2^2 m_2}{2} \qquad (7)$$

m_1 and m_2 being the stoichiometric concentrations of the ions).

In the case of very sparingly soluble salts the activity coefficient can be determined graphically by extrapolating the curve log S/S_0 *vs.* $\sqrt{\mu}$. (Diag. 1). In our case, we prefered to follow here the example of the authors aforesaid who take for log f_0 the value calculated from the D.-H. simplified equation ($a = 0$). This circumstance will be discussed later on.

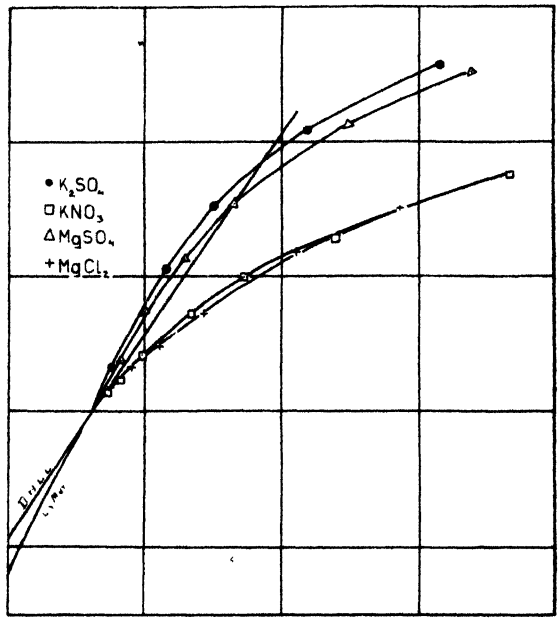


Fig. 1.
Solubility of $Ce(IO_3)_3$ in KNO_3, K_2SO_4, $MgSO_4$ and $MgCl_2$.
D. H. L. L. denotes the straight line of the Debye-Hückel limiting law.

Table I.

Cerous iodate in potassium nitrate.

M	log S/S_0	μ	$\sqrt{\mu}$	log $f_{exp.}$	log f_{th}	diff. log $f_{exp.}$ − log f_{th}
0 (H_2O)		0·0156	0·1250		− 0·1893	
0·005	0·02780	0·02166	0·1472	− 0·21710	− 0·2229	− 0·0058
0·010	0·04737	0·0274	0·1657	− 0·2367	− 0·2510	− 0·0143
0·020	0·08313	0·0389	0·1972	− 0·2724	− 0·2987	− 0·0263
0·050	0·14497	0·0718	0·2680	− 0·3343	− 0·4058	− 0·0715
0·100	0·19900	0·1238	0·3518	− 0·3883	− 0·5327	− 0·1344
0·200	0·25565	0·2282	0·4778	− 0·4450	− 0·7232	− 0·2782
0·500	0·36097	0·5359	0·7321	− 0·5503	− 1·1080	− 0·5577

Table II.

Cerous iodate in potassium sulphate.

M	$\log S/S_0$	μ	$\sqrt{\mu}$	$-\log f_{exp.}$	$-\log f_{th}$	diff.
0·002	0·06529	0·0242	0·1553	0·2546	0·2352	+ 0·0194
0·005	0·13615	0·0364	0·1906	0·3255	0·2887	+ 0·0368
0·010	0·21155	0·0557	0·2360	0·4009	0·3575	+ 0·0434
0·020	0·30678	0·0917	0·3029	0·4961	0·4588	+ 0·0373
0·050	0·41750	0·1909	0·4370	0·6068	0·6620	— 0·0552
0·100	0·51430	0·4011	0·6336	0·7036	0·9600	— 0·2564

Table III.

Cerous iodate in $Mg\ SO_4$.

M	$\log S/S_0$	μ	$\sqrt{\mu}$	$\log f_{exp}$	$\log f_{th}$	diff.
0·002	0·07451	0·0266	0·1630	0·2638	0·2470	+ 0·0169
0·005	0·14912	0·0420	0·2050	0·3384	0·3105	+ 0·0279
0·010	0·22644	0·0663	0·2575	0·4157	0·3902	+ 0·0255
0·020	0·31397	0·1122	0·3351	0·5033	0·5076	— 0·0043
0·050	0·43314	0·2424	0·4926	0·6224	0·7460	— 0·1236
0·100	0·54145	0·4544	0·6740	0·7308	1.0210	— 0·2902

Table IV.

Cerous iodate in $Mg\ Cl_2$.

M	$\log S/S_0$	μ	$\sqrt{\mu}$	$-\log f_{exp.}$	$-\log f_{th}$	diff.
0·002	0·03344	0·02288	0·1513	0·2227	0·2292	— 0·0065
0·005	0·06110	0·0330	0·1816	0·2504	0·2751	— 0·0247
0·010	0·09771	0·0496	0·2227	0·2860	0·3373	— 0·0513
0·020	0·14543	0·0819	0·2862	0·3347	0·4333	0·0986
0·050	0·23621	0·1769	0·4208	0·4255	0·6370	— 0·2115
0·100	0·30968	0·3319	0·5760	0·4990	0·8723	— 0·3733

The differences between the experimental and calculated activity coefficient values are considerable, as could be expected. In the case of potassium nitrate and of magnesium chloride all deviations are negative, whereas in that of potassium sulphate and of magnesium sulphate the reverse is true showing the influence of the SO_4'' on the tervalent cerous cation. One must bear in mind that the expression:

$$\log f = h \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu} \qquad (8)$$

is valid only in extremely dilute solutions, inasmuch as it neglects the ionic diameter (the denominator of the fraction:

$$-\log f = \frac{-h \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + g \cdot a \sqrt{\mu}} = \frac{0{\cdot}4343 \cdot \varepsilon^2 \cdot z_1 \cdot z_2}{2D \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a} \quad (9)$$

approaches zero only in very dilute solutions).

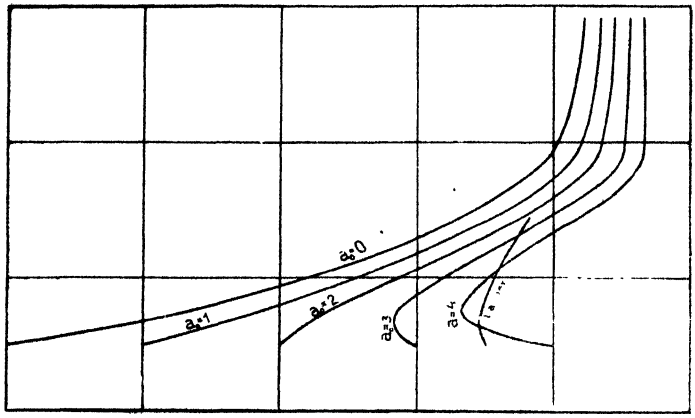


Fig. 2.

The values of a for various a_0 in the application of the Debye-Hückel equation (3) and a from La Mer's equation for $Ce(IO_3)_3$ in solutions of KNO_3.

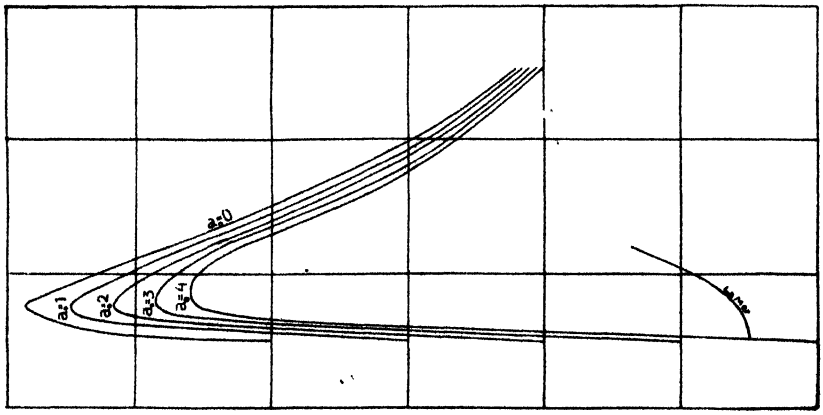


Fig. 3.

Values of a for various a_0 in the application of Debye-Hückel equation (3) and a from La Mer's equation for $Ce(IO_3)_3$ in solutions of K_2SO_4.

If we take into consideration the influence of the ionic diameters, we must make use simultaneously of the more complicated equation (9) instead of (8). This means that all results are changed by a constant value. In this point we differ from La Mer's treatment of the question,

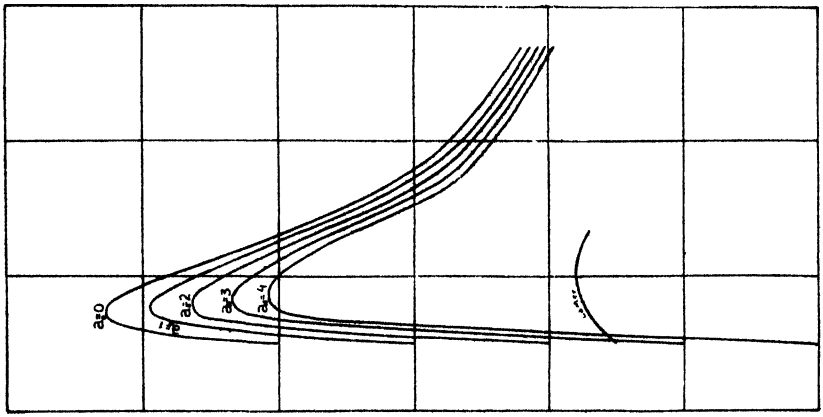


Fig. 4.
Values of a for various a_0 in the application of Debye-Hückel equation (3) and a from La Mer's equation for $Ce(IO_3)_3$ in solutions of $MgSO_4$.

the author just named neglecting this substantial difference. We endeavoured to test impartially whether it was possible to obtain acceptable results by using solely the "first D.-H. approximation" (in the case of highly charged ions) at this point. We shall not tabulate

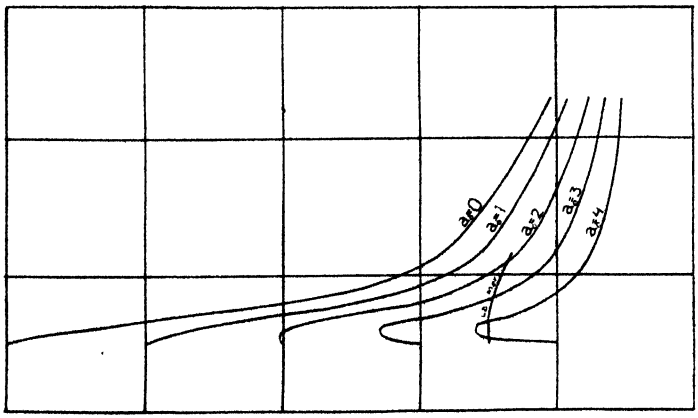


Fig. 5.
Values of a for various a_0 in the application of Debye-Hückel equation (3) and a from La Mer's equation for $Ce(IO_3)_3$ in solutions of $MgCl_2$.

here the $-\log f_{theor.}$ values, our chosen variable being a, the ionic diameter, whose changes furnish a better criterion of the validity of the equation (8). Our procedure was to take for $-\log f_0$ the values calculated for $a_0 = 0, 1, 2, 3, 4$ successively. Starting with this basic quantity one can calculate the experimental values from the equation (6). These values served us to calculate backwards from (8) such values of "a" as will give figures as close as possible to the experimental results. The numbers obtained in this way are contained in the tables V to VIII and represented on the diagrams 2 to 5.

Table V.

Cerous iodate in potassium nitrate.

M	$a_0 = 0$	$a_0 = 1$	$a_0 = 2$	$a_0 = 3$	$a_0 = 4$
0·005	0·554	1·314	2·043	2·798	3·525
0·010	1·112	1·75	2·36	2·99	3·59
0·020	1·49	1·97	2·43	2·89	3·33
0·050	2·43	2·75	3·01	3·34	3·63
0·100	3·22	3·46	3·67	3·89	4·10
0·200	3·99	4·17	4·33	4·50	4·65
0·500	4·22	4·34	4·44	4·55	4·65

Table VI.

Cerous iodate in potassium sulphate.

M	$a_0 = 0$	$a_0 = 1$	$a_0 = 2$	$a_0 = 3$	$a_0 = 4$
0·002	— 1·50	— 0·95	— 0·43	0·11	0·62
0·005	— 1·81	— 1·47	1·16	— 0·85	— 0·54
0·010	— 1·40	— 1·17	— 0·98	— 0·77	— 0·58
0·020	— 0·76	— 0·61	— 0·48	— 0·35	— 0·23
0·050	0·63	0·73	0·82	0·90	0·98
0·100	1·81	1·83	1·89	1·95	2·01

Table VII.

Cerous iodate in magnesium sulphate.

M	$a_0 = 0$	$a_0 = 1$	$a_0 = 2$	$a_0 = 3$	$a_0 = 4$
0·002	— 1·19	— 0·68	— 0·20	0·30	0·77
0·005	— 1·22	— 0·92	— 0·63	— 0·34	— 0·06
0·010	— 0·73	— 0·52	— 0·33	— 0·14	0·03
0·020	0·08	0·22	0·34	0·47	0·59
0·050	1·23	1·32	1·40	1·47	1·56
0·100	1·80	1·86	1·92	1·98	2·04

Table VIII.

Cerous iodate in magnesium chloride.

M	$a_0 = 0$	$a_0 = 1$	$a_0 = 2$	$a_0 = 3$	$a_0 = 4$
0·002	0·59	1·31	2·00	2·71	3·41
0·005	1·66	2·23	2·77	3·32	3·85
0·010	2·46	2·83	3·24	3·65	4·04
0·020	3·14	3·46	3·75	4·05	4·33
0·050	3·60	3·73	3·98	4·16	4·34
0·100	3·96	4·04	4·24	4·36	4·48

On these graphs, the "a" values are taken as abscissae and the square roots of the ionic strength as ordinates, the initial ordinate being $\sqrt{\mu}$ corresponding to the solubility of cerous iodate in pure water. In the case of the sulphates of potassium and of magnesium there is a marked maximum in the negative region of the x-axis($-a$). The other two electrolytes (KNO_3 and $MgCl_2$) show maxima only for $a_0 = 3$. The negative "a" values lack, of course, any physical meaning and the whole course of the curves is clearly to the disavantage of the theory, these curves prolonged to intersection with the x-axis giving in no case the true value of about 3 Å. U. The angles intercepted between the tangents of the curves and the axis are always greater than 90°, more near to 180°, having infinity as limit for $a = 0$.

It is also proved definitely that the first approximation D.-H.'s cannot give satisfactory agreement with the experimental data. Our further procedure was as follows:

Starting with La Mer's equation (5) we calculated the activity coefficient from the solubility of cerium iodate in water taking a as 3·5. Adding the log S/S_0 values to log f_0 we obtained the solubility numbers on the hypothesis that for concentrations of the salt lower than that corresponding to the solubility in pure water the $a = 3·5$, which is more acceptable than $a = 0$. For these "experimental" values we calculated backwards the "a"'s for such concentrations where the theoretical equation furnishes values in agreement with the experiment. These calculations are very tedious, inasmuch as the equation in question is not only lengthy but also of the third degree, solvable only by successive approximations. That explains why the calculated quantities are never *entirely* concordant with the experimental ones, as the computations were pursued only to agreement within the limits of experimental precision.

The following tables contain in the second column, the ionic diameters calculated as stated above; in the third, the — log f (experimental), for which the — log f_0 has been calculated using La Mer's equation (5); the fourth shows the results of application of (5) to "a"'s given in the second. The following two columns furnish the actual f values corresponding to log f; and in the last are (for comparison purposes) the activity coefficients calculated by means of the "limiting law" ($a = 0$).

Table IX.

Cerous iodate in potassium nitrate.

M	a	— log f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$ La Mer	— log f theor. La Mer	f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$	f theor.	f D. H. theor. $a_0 = 0$
0 (H_2O)	—	0·2246	—	0·5962	—	0·6467
0·005	3·5	0·2524	0·2521	0·5592	0·5596	0·5986
0·010	3·4	0·2720	0·2677	0·5346	0·5399	0·5618
0·020	3·5	0·3077	0·3079	0·4924	0·4922	0·5027
0·050	3·6	0·3696	0·3694	0·4270	0·4272	0·3928
0·100	3·8	0·4236	0·4202	0·3770	0·3801	0·2933

Table X.

Cerous iodate in potassium sulphate.

M	a	log f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$ La Mer	log f theor. La Mer	f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$	f theor	f D. H. theor. $a_0 = 0$
0·002	3·5	0·2899	0·2858	0·5130	0·5179	0·5818
0·005	3·3	0·3608	0·3584	0·4357	0·4381	0·5144
0·011	3·26	0·4362	0·4388	0·3363	0·3641	0·4390
0·02	2·65	0·5313	0·5318	0·2942	0·2939	0·3477

Table XI.

Cerous iodate in magnesium sulphate.

M	a	log f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$ La Mer	log f theor. La Mer	f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$	f theor.	f D. H. theor. $a_0 = 0$
0·002	3·3	0·2991	0·3030	0·5022	0·4978	0·5662
0·005	3·26	0·3737	0·3739	0·4230	0·4228	0·4892
0·010	3·2	0·4510	0·4539	0·3540	0·3468	0·4072
0·020	3·3	0·5386	0·5319	0·2893	0·2938	0·3107

Table XII.

Cerous iodate in magnesium chloride.

M	a	log f exp. $a_0 = 3{\cdot}5$, La Mer	log f theor. La Mer	f exp. a_0 3·5	f theor.	f D. H. theor. $a_0 = 0$
0·002	3·5	0·2580	0·2564	0·5521	0·5541	0·5900
0·005	3·5	0·2857	0·2894	0·5180	0·5136	0·5308
0·010	3·6	0·3223	0·3230	0·4761	0·4754	0·4600
0·020	3·67	0·3700	0·3711	0·4266	0·4255	0·3687

The tabulated results show clearly that the ionic diameters calculated from La Mer's equation are much more constant than those in the preceding tables. They fluctuate between 3·2 and 3·8 Å. U. (Only one exception [potassium sulphate 0·02 M] gives $a = 2{\cdot}65$ Å. U.) It will be well to mention there that the use of the equation aforesaid is limited only to higher dilutions, the necessary x-functions being tabulated only to $x = 0{\cdot}4$. The concentration range had therefore its limit at 0·02 M, save in the case of potassium nitrate. It would hardly be advisable to enlarge this range by extending the necessary x-values, considering the validity limits of the theory.

The fluctuations of the ionic diameter mentioned above show certain regularities and are not to be accounted for by experimental errors. La Mer and co-workers in their paper referred to above (l. c. 2), (the only application of their theory to solubility measurements) were constrained to choose $a = 1{\cdot}6$ Å for the case of luteo cobaltic diamino dinitro oxalo cobaltiate in potassium sulphate solutions in order to obtain sufficient agreement with their experimental results (for 0·0002—0·001 M K_2SO_4). We have carried out their calculations further and obtained fairly considerable fluctuations of the ionic diameters.*) Before considering the probable causes of these fluctuations we shall recapitulate here the fundamental assumptions of the D.-H. theory:

1. Strong electrolytes are completely dissociated.

2. The nearest distance of approach of two ions in a solution is the same for every kind of ion in this solution (i. e., a represents something like mean value).

3. In order to calculate the electrostatic potential of a certain ion, t is permissible to replace the charges of *all* the other ions by a

*) The results will be published later in the paper following this.

continuous, spherically symmetrical charge distribution filling the space outside of a sphere of diameter a, its *charge density* being given by Boltzmann's statistical law.

4. This potential is ruled by Poisson's equation, with the dielectric constant D assumed to be the same as for pure solvent.

5. At the distance "a" the potential and intensity of the electric field is equal to that for a point charge in the centre of this field and of the same magnitude and sign as the charge of the ion. The most questionable assumption seems to be, at a first glance, the fourth. This question is fully discussed in the literature (see ref. 4). The experimental verification of this independence of the dielectric constant of the solvent on the solute present in small quantities is an arduous task and the results obtained as yet are not too reliable. We must bear in mind that the experiment gives at best only a probable value of the *macroscopic* dielectric constant. The influence of strong electrolytes thereon and the agreement of diverse values has been tested by several workers (5). The procedure was to change gradually the dielectric constant of water by adding sucrose, ether, alcohol etc. A quite sufficient agreement with the theory was found. La Mer (6) proves that his equation gives very good values in the case of symmetrical electrolytes (e. g., $ZnSO_4$ 0·0005—0·01 M), with changing temperature, the differences in the "a"'s being only a few per thousand. In the present state of the question we can consider the changes of the dielectric constant of solutions up to 0·01 M to be practically *negligible*.

The first assumption being sufficiently valid and the third not being under consideration in our case, we may limit the discussion to the assumption 2 and 5.

Taking into consideration the excellent agreement found by La Mer (l. c. 5) for zinc sulphate, the conclusion seems justified that the fields of force are fairly well balanced out in the case of symmetrical ions. One should remember that for a mixture of electrolytes one cannot expect the "a" to be completely constant, inasmuch as this quantity represents the mean for all the ions present in the solution, and if the ions of the added salt have the "a"'s markedly different, the resulting "common a" will be contained in the limits given by *both* electrolytes. Naturally, these limits cannot be transgressed, if we consider this effect alone. Therefore, these fluctuations should be relatively not too important.

In the case of assymmetric electrolytes, there is a marked lack of these balanced fields mentioned above, and under these conditions the distribution of the electrical forces around the ions is certainly more complicated. As long as we consider one electrolyte only, La Mer's equation seems to describe the phenomena quantitatively, as one can see (l. c. 2) from the results of its application to electromotive force measurements, to freezing point depression etc. When the system is complicated by adding another electrolyte, there is a profound change in the relations between the ions, the most important point being the charge numbers of the respective ions of the added salt. There are, of course, many combinations possible. But we shall limit our considerations to the case forthcoming in our experimental work, namely the (3:1) saturating salt and (1:2) added electrolyte. The ionic charges are here entirely unsymmetric in both directions. One can be fairly confident that the ionic atmosphere surrounding a tervalent cation would be rich in bivalent anions, and even that the possibility is not excluded of the enhanced electrical field strengths causing some changes in the inner sphere of the ions, in contravention of assumption (5). One can express this otherwise by saying that for certain concentration relations of a mixture of electrolytes with oppositely unsymmetrical ionic charges there may appear a marked *polarisation* of the ions, leading to strengthtening of their mutual attraction forces, and to lowering of the activity values of single ions which in its turn causes the solubility to be greater than is supposed by D.-H. and La Mer's theories. This solubility increase lowers, of course, the value of the activity coefficient as found experimentally. In order to bring these values into harmony with the theory, one is obliged to use lower "*a*" values than those usually accepted. In this manner one can explain the fluctuations observed in the experimental data. One cannot say at present what is the *physical* significance of "*a*" in this case, and it is quite possible that here this quantity is only a mathematical parameter. One can but suppose that in similar cases of polarisation ("deformation") of the ions, the field in their surroundings is entirely assymetric, with equipotential surfaces of high algebraic order. The mathematical treatment of this suggested complication would be a very heavy task, scarcely to be accomplished quantitatively in the near future.

The relations just discussed are apparent from the data of the three last tables. (IX—XII.) In the case of potassium nitrate (symmetrical 1:1 electrolyte) the "*a*" changes with concentration are uniform (the

only deviation at 0·01 M being probably due to an experimental error), the resulting curve forming an approximately straight line perpendicular to the x-axis; a marked bend appearing only at higher concentrations. This is what one is led to expect in confirmation of La Mer's theory on one hand, and on the other of the correctness of our chosen "a" value. (This number being found by successive steps). The influence of the "a" values for $K^{\cdot}$ and for NO'_3 not being equal thus appears only at higher concentrations.

The circumstances in the case of potassium sulphate are wholly different. This illustrates what was said above for (3:1) and (1:2) electrolytes. The solubility (as shown on the curve log S/S_0 vs. $\sqrt{\mu}$, diag. 1, with the characteristic "hump") increases rapidly and "a" falls as low as 2·65 Å.U. Nevertheless, the initial tangent to the corresponding curve (diag. 3) is nearly perpendicular to the x-axis (as in the former case).

The pair with $MgCl_2$ as the added salt ([3:1] and [2:1] electrolytes) with higher valence ions of the *same* sign shows, as expected, hardly any deformation and the constancy of the "experimental" values is excellent here. In the combination with the magnesium sulphate ([3:1] with [2:2] salt) the influence of doubly charged sulphate ion is nearly (but *not* entirely) compensated by that of $Mg^{\cdot\cdot}$, therefore the "hump" appears here also and the "a" values go through a minimum before increasing again.

We believe we have proved satisfactorily that in these cases the real complications are greater than is supposed and encompassed by Debye-Hückel and La Mer's equations. One can doubt if farther developing of the original expression (as suggested by the author last named, l. c. 2) could be of real value here. We hope to be able to publish shortly a further contribution to this problem.

Summary.

The fundamental Poisson-Boltzmann equation developed by La Mer and his co-workers to encompass also the higher valence types of the electrolytes was applied to the case of the solubility of cerium iodate in aqueous solutions of various salts, the experimental data being given in the preceding paper (*Collection*, l. c. 1).

The resulting theoretical values were tabulated and represented in the form of graphs.

The results of their discussion can be summarized thus: the relations in the systems in question cannot as yet be represented *quantitatively*

by any of the existing theories, including that of La Mer, Gronwall and Sandved. Nevertheless, the work of the last named authors furnish the best mathematical means at present available to express the experimental data up to the present limits of experimental precision.

The present work was carried out in the Institute of Physical Chemistry, Faculty of Chemico-technological Engineering of the České Vysoké Učení Technické, Prague.

References.

[1]) J. B. Chloupek, Vl. Z. Daneš and B. A. Danešova: *Collection* 1932, IV., 473.

[2]) V. K. La Mer, T. H. Gronwall and L. J. Greiff: *J. Phys. Chem.* 1931, *35*, 2245.

[3]) V. K. La Mer, T. H. Gronwall and K. Sandved: *Phys. Z.* 1928, *29*, 384. further l. c. 2.

[4]) P. Debye and J. Mc Aulay: *Phys. Z.* 1925, *26*, 22.
E. Hückel: *ibid.* p. 93.

[5]) J. N. Bronsted and J. W. Williams: *J. Am. Chem. Soc.* 1928, *50*, 1338.
V. K. La Mer and F. Goldman: *ibid.* 1931, *53*, 477.

[6]) I. A. Cowperthwaite and V. K. La Mer: *ibid.* p. 4333.

ESSAI D'UNE NOUVELLE FIGURATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES

par MARIUS REBEK.

La théorie de la coordination de Werner embrasse, après certaines modifications, un nombre considérable de faits expérimentaux appartenant surtout à la chimie inorganique. Mais elle a fait ses preuves également en chimie organique. On sait qu'il n'a pas été possible d'établir un système basé sur un seul nombre coordinatif. Outre le nombre 6, qui apparaît le plus souvent, on rencontre en effet le nombre 4 (carbone, ammonium, phosphonium, etc.), puis le nombre 3 (oxonium, sulfonium, carbone); il y a même des combinaisons où se trouvent coordonnés deux groupes seulement.

La haute valeur du système Werner consistait dès le début en ce qu'il distingue les liaisons polaires (coordinatives) des liaisons non polaires. Werner se figurait les atomes ou groupes liés de manière polaire ou ionogène comme étant disposés dans la sphère extérieure autour de l'atome central.

L'emploi de la théorie de Werner en chimie organique suppose l'identification de la liaison existant dans la première sphère (liaison coordinative) avec la liaison „organique": dans ce sens, on parle du carbone tétravalent coordinatif.

Bien que le système élucide parfaitement des domaines très étendus de la chimie, il manque jusqu'à présent d'une assise théorique.

Ce qui va suivre ne doit évidemment être considéré que comme une ébauche basée uniquement sur l'emploi de conceptions physiques.

On peut envisager la théorie des octets électroniques, née des connaissances nouvelles sur la constitution des atomes, comme un essai d'expliquer le nombre coordinatif et la valence totale des atomes ou des ions. La théorie des octets distingue entre la valence polaire et la non polaire; la valence polaire prend naissance lorsqu'un électron passe à un atome voisin, la valence non polaire, lorsque deux atomes capables de se lier l'un à l'autre possèdent un électron commun. Les atomes coordinativement saturés sont entourés de 8 électrons formant ce

qu'on appelle un octet (le squelette des gaz rares); l'hydrogène exige des doublets, c'est à dire il complète le premier anneau électronique du noyau.

A l'aide de cette conception, qui opère avec des notions physiques, on peut expliquer la grande variété des phénomènes chimiques. Nous entendons par là l'apparition et le nombre des liaisons ionogènes lors du changement du nombre coordinatif. Nous expliquons sans peine et d'une façon simple également la liaison semipolaire telle que l'exigent certaines expériences faites sur les amines.[1])

Toutefois, le principe des octets ne peut pas être employé d'une manière rigoureuse et conséquente. En effet, telle combinaison nous oblige à admettre des sextets, telle autre ne se laisse pas mettre d'accord avec la théorie à cause du nombre trop élevé d'électrons entourant le noyau (carbonates, hexafluorure de silicium, ion SiF_6, etc.).

De plus, la formulation ancienne manque de clarté: les formules se perdent dans une mer de points et ne deviennent claires qu'en remplaçant les points par des traits c'est à dire en revenant à l'ancienne figuration de Couper.

Dans ce qui va suivre nous pensons pouvoir fournir au chimiste un moyen plus maniable de représentation des différents groupes de combinaisons.

Voici en quoi consistent nos nouvelles vues. Le squelette électronique de l'atome ou de l'ion peut lier coordinativement ou „organiquement" un nombre défini d'atomes ou de groupes. Ce nombre dépend de la constitution du squelette et du nombre de ses électrons. La liaison se fait de manière telle que le squelette ne soit pas détruit.

Chaque atome peut céder des électrons ou en recevoir et les répartir dans son anneau électronique. Un tel atome électrique révèle la liaison polaire et le nombre coordinatif qui est d'accord avec son nouvel arrangement électronique.

En envisageant les éléments neutres formant le premier rang du système périodique on rencontre les nombres coordinatifs suivants:

Nombre d'électrons extérieurs	*Li* 1	*Be* 2	*B* 3	*C* 4	*N* 5	*O* 6	*F* 7	*Ne* 8
Nombre coordinatif	1	2	3	4	3	2 (4)	1	0

Le deuxième rang est analogue en principe, mais dans quelques cas — dans les anneaux à six électrons — apparaît le nombre coordinatif 6 typique pour les atomes à constitution plus compliquée.

Nombre d'électrons extérieurs	*Na* 1	*Mg* 2	*Al* 3	*Si* 4	*P* 5	*S* 6	*Cl* 7	*Ar* 8
Nombre coordinatif	1	2	3	4	3	2 (4, 6)	1	0

Dans les rangs ultérieurs, le squelette à six électrons et six centres coordinatifs est le phénomène ordinaire.

Le modèle Bohr-Rutherford nous renseigne sur le nombre maximum d'électrons qu'un atome donné peut recevoir ou céder. Considérons maintenant le changement que subit le nombre coordinatif des atomes lorsqu'ils sont chargés d'électricité.

Si le carbone reçoit un électron, il devient l'analogue électronique de l'azote; il présente donc le nombre coordinatif de l'azote et rattache organiquement trois groupes: une telle combinaison nous est donnée, par exemple, par $(C_6H_5)_3\overset{-}{C}\overset{+}{N}a$.

Par contre, si le carbone cède un électron, il devient l'analogue du bore et possède trois centres coordinatifs: $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}\overset{-}{C}l$. Le sodium et le chlore, qui sont polairement liés au carbone, ont perdu leur centre coordinatif par suite du changement de leur squelette.

Le tableau suivant montre la variation des nombres coordinatifs des divers atomes suivant le nombre des charges électriques, c'est à dire des valences polaires:

Nombre d'électrons extérieurs	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Li nombre de charges	+1	0	—1	—2	—3	—4	—5	—6	—7
nombre coordinatif	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	1	1	3	5	7	7	7	7	7
Be nombre de charges	+2	+1	0	—1	—2	—3	—4	—5	—6
nombre coordinatif	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	2	2	2	4	6	6	6	6	6
B nombre de charges	+3	+2	+1	0	—1	—2	—3	—4	—5
nombre coordinatif	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	3	3	3	3	5	5	5	5	5
C nombre de charges	+4	+3	+2	+1	1	—1	—2	—3	—4
nombre coordinatif	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	4	4	4	4	4	4	4	4	4

N nombre de charges	+5	+4	+3	+2	+1	0	—1	—2	—3
nombre coordinatif...	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	5	5	5	5	5	3	3	3	3
O (S) nombre de charges .	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0	—1	—2
nombre coordinatif ...	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	6	6	6	6	6	4	2	2	2
F (Hal.) nombre de charges	+7	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0	—1
nombre coordinatif ...	0	1	2	3	4	3	2	1	0
somme	7	7	7	7	7	5	3	1	1
Atomes neutres ayant la même constitution électronique que les éléments ci-dessus.		*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*	*Ne*

L'azote est coordinativement tétravalent dans les sels ammoniacaux; ayant cédé un électron, il devient l'analogue électronique du carbone. Son enveloppe électronique est identique à celle du carbone, qui engendre quatre centres coordinatifs. L'analogie de l'azote ammoniacal avec le carbone a évidemment été observée il y a longtemps. La voie expérimentale qui a conduit à cette connaissance a surtout été indiquée par l'analogie stérique des deux atomes.

Mais, dans certaines conditions l'azote peut devenir aussi l'analogue du bore et présenter deux valences polaires positives: le monoperchlorate de nitronium, le biperchlorate et le nitrosylperchlorate de nitronium constituent des combinaisons offrant un tel azote[2]).

$$NO_2OH + HClO_4 = [ON(OH)_2]ClO_4 = [\overset{+}{ON}(OH_2)]\overset{-}{ClO_4}$$

$$NO_2OH + 2\,HClO_4 = [N(OH)_3](ClO_4)_2 = O_4Cl[N(OH)_3]ClO_4$$

$$ClO_4NO + H_2O \quad [\overset{+}{ON}(OH)H]\overset{-}{ClO_4}$$

Les autres anions forts peuvent, eux aussi, amener l'azote dans cet état.

Faisons remarquer que le carbone est en tout tétravalent dans tous ses états de charge. S'il est positivement monovalent, il est l'analogue de l'azote et se montre aussi coordinativement trivalent. Notre système n'exclue évidemment pas des combinaisons comme

$$(\overset{++}{C}R_2)\overset{---}{Cl_2} \quad \text{ou} \quad (\overset{--}{C}R_2)\overset{++}{Na_2},$$

mais il paraît que les atomes neutres ne sont pas enclins à céder plusieurs électrons. Cela dépend naturellement aussi du groupe qui reçoit l'électron ou le cède: les halogènes en reçoivent avidement, les métaux alcalins en cèdent facilement. Le carbone devient, il est vrai, négatif vis-à-vis du sodium et positif vis-à-vis des halogènes, mais il reste neutre vis-à-vis de l'alcoyle. Les combinaisons de l'hydrogène avec le silicium et avec le bore sont, malgré leur analogie formelle, constituées autrement que celles du carbone; c'est ce que fait voir leur décomposition par l'eau, qui donne naissance à l'hydrogène moléculaire. Il se peut que dans ces composés le bore et le silicium soient positifs, tandis que l'hydrogène y est négatif.

Voyons un peu le bore. On sait que les combinaisons du type BR_3FH sont des acides prononcés; le bore est ici l'analogue du carbone; il a attiré un électron et coordonne quatre groupes; en outre, il lie polairement un ion d'hydrogène. La fixation de l'acide fluorhydrique aux bores trialcoylés est tout à fait analogue à l'addition de l'acide fluorhydrique aux alcoylamines ou à l'ammoniaque; dans l'un et l'autre cas il se forme un squelette électronique de carbone à quatre centres coordinatifs. Il n'y a de différence qu'en ce que l'atome central est négatif dans le premier cas alors qu'il est positif dans le second, et que dans le premier cas c'est l'hydrogène et dans le second l'halogène qui est ionogéniquement lié.

On conçoit pourquoi l'hydrogène ionogéniquement lié apparaît parfois dans les combinaisons du carbone; il existe en effet des groupes relâchant les atomes des méthylènes voisins. De tels radicaux sont le carbonyle, le groupe nitro et le groupe nitrile, etc. Tous sont positifs et forcent l'atome voisin de carbone à devenir négatif (polarité induite). Pour que le carbone cède à cette contrainte, il doit avoir un substituant qui lui offre un électron; ce substituant est l'hydrogène qui passe à l'état ionogène. Le carbone devient négatif et coordinativement trivalent. L'hydrogène lié ainsi ionogéniquement apparaît aussi sur l'azote, si ce dernier est convenablement substitué; les nitrodiphénylamines sont des acides, l'azote est négatif et coordinativement bivalent, l'hydrogène est positif et polairement lié à l'azote.

L'oxygène ressemble à l'azote dans la formation des combinaisons „*onium*" avec cette différence cependant qu'il a une tendance moins marquée de former des composés stables; il attire plus avidement l'électron perdu que ne le fait l'hydrogène. Par suite, l'ion hydroxonium se dédouble plus facilement que l'ion ammonium. Les corps à hydrogène ionogéniquement lié forment avec l'eau des acides et

avec l'ammoniaque seulement des sels plus ou moins hydrolysés. Si l'oxygène neutre attire un électron, il devient coordinativement monovalent; exemple: formation de l'hydrogène ionogéniquement lié à l'hydroxyle des acides oxygénés.

Signalons encore quelques combinaisons étudiées en ces dernières années: le triphénylbore sodé [3]) et le perchlorate de triphénylamine.[4]) Les deux combinaisons sont sensibles et se comportent comme des radicaux libres. Si on les écrit selon nos vues et qu'on les compare avec le triphénylméthyle, on obtient les formules suivantes:

$$(C_6H_5)_3\overset{-}{B}\overset{+}{N}a \qquad (C_6H_5)_3C \qquad (C_6H_5)_3\overset{+}{N}\overset{-}{C}lO_4$$

Chez toutes ces combinaisons l'atome central est coordinativement non saturé, donc tétravalent, mais seulement trois de ces centres sont saturés. Pour obtenir les combinaisons du bore et de l'azote il nous faut un atome qui cède volontiers son électron ou qui le reçoive très facilement: le sodium et le peroxyde de chlore. Ici appartiennent aussi les combinaisons trouvées par Hantzsch: $(Alc)_3NBr_2$. Cet auteur a établi qu'un atome de brome y est lié ionogéniquement, donc $[(Alc)_3\overset{+}{N}Br]\overset{-}{Br}$.

Liaisons mixtes.

La liaison semipolaire prend naissance lorsque deux atomes polairement opposés se lient encore coordinativement. On observe une telle liaison dans les borammines étudiées par E. Krause.[5])

L'ammonium s'additionne en effet aux boralcoyles et aux boraryles en formant des combinaisons très stables $(Alc)_3BNH_3$, respectivement $(Ar)_3BNH_3$. L'auteur souligne l'allure énergique de la réaction et la stabilité des combinaisons qu'elle engendre. Nous les écrirons comme suit:

$$(CH_3)_3\overset{-}{B}—\overset{+}{N}H_3 \quad \text{et} \quad (C_6H_5)B—\overset{+}{N}H_3$$

Ici le bore et l'azote sont des analogues du carbone et par conséquent coordinativement tétravalents. De plus, ils sont polairement liés l'un à l'autre. Ces combinaisons nous semblent représenter des modèles d'amines ou d'ammoniacates en général. Pour le cas où des atomes plus compliqués coordonnent six ammoniaques et lient, dans l'enveloppe extérieure, encore quelques groupes polaires,

nous donnons l'explication suivante: ces ions métalliques reçoivent le nombre nécessaire d'électrons de la part des ammoniaques pour édifier le squelette électronique offrant le nombre nécessaire de centres coordinatifs:

$$Co(NH_3)_6Cl_3 \quad \text{est} \quad \left\{ \begin{array}{l} H_3\overset{+}{N} \qquad \overset{+}{N}H_3 \\ H_3\overset{+}{N}—Co—\overset{+}{N}H_3 \\ H_3\overset{+}{N} \qquad \overset{+}{N}H_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} Cl^- \\ Cl \\ Cl \end{array}$$

Il ne faut pas nous étonner dès lors que de telles combinaisons soient souvent instables. La cause en est que l'atome métallique cède les électrons étrangers à la première occasion qui se présente. De manière analogue on peut interpréter la liaison de l'eau de cristallisation.

On rencontre les liaisons semipolaires très souvent dans les acides. Hantzsch a démontré que les acides existent principalement sous deux formes, sous la forme *pseudo* et la forme *aci*. La forme *aci* est caractérisée par l'hydrogène ionogéniquement lié, tandis que la constitution de la forme *pseudo* est purement organique:

$R.C\begin{smallmatrix}OH\\O\end{smallmatrix}$	$[R.CO_2]H$	ou	$R.C\left\{\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\right\}H$
$OS(OH)_2$	$[SO_3]H_2$	ou	$[SO_2(OH)]H$
forme *pseudo*	forme *aci*		

Conformément à nos vues nous écrivons:

$$R.\overset{+}{C}—\overset{-}{O}H \qquad R.\overset{+}{C}—\overset{-}{O}H$$

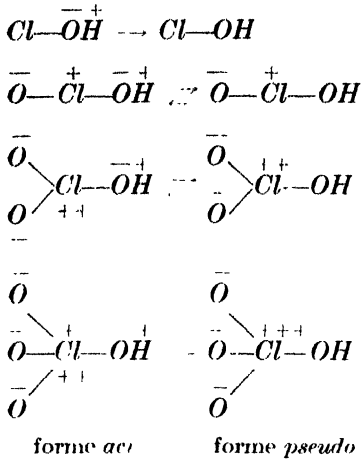
carbone coordinativement trivalent, liaison semipolaire entre C et O

$$O^-\!\!\rightarrow S^+\!\!<\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} \quad O—\overset{+}{S}\!\!<\begin{smallmatrix}\overset{-}{O}H\\\overset{-}{O}H\end{smallmatrix} \quad \text{ou} \quad O—\overset{+}{S}\!\!<\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$$

soufre coordinativement trivalent, liaison semipolaire entre S et O

On conçoit que l'hydrogène soit mésohydrique, c'est à dire qu'on ne peut pas le localiser sur un atome d'oxygène défini.

C'est à Hantzsch qu'on doit l'observation que la force d'un acide augmente avec le nombre des oxygènes existant dans la molécule. Nous pensons que l'on peut donner à cette règle des limites plus étroites en disant que la force d'un acide dépend du nombre des atomes d'oxygènes semipolairement liés. Comparons:



chlore coordinativement monovalent

chlore coordinativement bivalent

chlore coordinativement trivalent

chlore coordinativement tétravalent

forme *aci* forme *pseudo*

Plus grand est le nombre d'oxygènes polairement liés, plus grande est la tendance de l'oxygène hydroxylique à devenir négatif en recevant un électron de l'hydrogène. Le groupe hydroxyle produit la forme *aci*. En effet, l'acide perchlorique est le plus fort entre tous.

Le phénomène est tout à fait analogue au relâchement de l'hydrogène du groupe méthylène sous l'influence de groupes négatifs; plus grand est le nombre de tels groupes au carbone, plus grande devient la mobilité de l'hydrogène restant sur ce carbone. L'acide tétraborique, qui appartient aux acides faibles, nous prouve clairement que la force des acides ne dépend pas du nombre absolu des atomes d'oxygène dans la molécule; parmi les cinq atomes d'oxygène (non comptés les hydroxyliques) deux à peine sont liés polairement.

De manière analogue on peut expliquer le comportement des acides dérivés du phosphore. H. Lindemann et L. Wiegrebe[6]) ont démontré la grande ressemblance entre l'oxyde de carbone et l'azote moléculaire. Ils ont confirmé ainsi la formule que Langmuir avait donnée, dans le sens de la théorie des octets, à l'oxyde de carbone. Leurs expériences s'accordent avec nos vues, car nous écrivons, nous aussi, l'oxyde de carbone $\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{O}$, avec deux atomes qui sont l'un et l'autre des analogues électroniques de l'azote.

Quant à l'acide cyanhydrique, nous lui donnons la formule $\overset{+}{H}\overset{-}{C}\equiv N$, presque égale à $H—C\equiv N$, forme organique de cette combinaison. La formule $C=\overset{-}{N}\overset{+}{H}$ exige un carbone neutre, coordinativement bivalent, et nous paraît invraisemblable à cause de cela. Les expériences confirment cette manière de voir.[7])

L'ion azotite est $\overline{O}—N=O$, et le groupe nitro $—\underset{+}{N}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix}$. Nous y voyons une analogie avec le carboxyle $—\overset{+}{C}—\underset{OH}{\overset{-}{O}}$ et avec le groupe sulfo

$$\begin{matrix} & \overset{+}{—}\overset{+}{S}\overset{-}{—}O \\ & \quad | \diagdown \\ HO & \quad O \end{matrix}$$

Les trois groupes constituent des substituants positifs dans le sens de Vorländer. Il en est de même pour les groupes nitrile $—\overset{+}{C}=\overset{-}{N}$ et aldéhyde:

$$\begin{matrix} —\overset{+}{C}—O. \\ | \\ H \end{matrix}$$

En ce qui concerne les phénomènes de tautomérie, nous les figurons de la façon suivante :

$$H_3C—\overset{+}{C}\overset{-}{O}—CH_2—\overset{+}{C}\overset{-}{O}\,(OC_2H_5) \rightarrow H_3C—\underset{\underset{+}{OH}}{\overset{+}{C}}—\underset{\underset{H}{|}}{\overset{-}{C}}—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{+}{C}}—OC_2H_5.$$

Vu que dans les exemples donnés l'hydrogène hydroxylique peut être considéré comme étant mésohydrique, la formule devient identique à la formule synionique de Prévost.[8]) Même si l'hydrogène hydroxylique de la forme énolique est remplacé par le méthyle, il ne reste pas moins conjugué à trois carbones et un oxygène. C'est ce que nous prouve la réactivité de la combinaison. Au changement du nombre coordinatif pendant la migration intramoléculaire des charges se trouve liée l'apparition du radical singulier de S. F. Goldschmidt[9]):

$$(C_6H_5)_2N—\underset{|}{N}—C_6H_2(NO_2)_3.$$

Voici comment nous formulons cette combinaison:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\overset{+}{N}—\overset{-}{N}—C_6H_2(NO_2)_3$$

Ce n'est donc pas l'azote non saturé qui est lié au noyau du benzène nitré, mais l'azote porteur de deux phényles: il est positif et coordinativement tétravalent, mais ne porte que trois groupes. La formation de ce radical est due au caractère positif du noyau du benzène nitré, qui induit la négativité à l'azote; pour céder à cette contrainte, l'azote emprunte un électron à l'azote voisin, que celui-ci n'hésite pas à lui céder, il est vrai, pour d'autres raisons.

Il serait intéressant d'essayer si l'on ne pourrait pas réaliser la synthèse du composé:

$$(C_6H_5)_2\overset{+}{N}-\overset{-}{N}-\overset{+}{C}\begin{matrix} R \\ \underset{-}{O} \end{matrix}$$

ou des combinaisons du type:

$$(Alc)_2\overset{+}{N}H-\overset{-}{N}(C_6H_5).$$

Notre figuration s'accorde aussi avec le fait que l'hydrazyle isomérique ne se forme pas à partir de l'hydrazine

$$(NO_2)_3C_6H_2\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \end{matrix}N-NH-C_6H_5\,.$$

L'azote lié au trinitrophényle ne saurait devenir positif.

Le radical de Goldschmidt est, somme toute, analogue aux oxydes de diphénylazote: $(C_6H_5)_2\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$, à l'azote coordinativement tétravalent et non saturé. Comme ses combinaisons, il est monomère.

En ce qui concerne les cétyles de Schlenk, nous les figurons ainsi:

$$(C_6H_5)_2=\overset{+}{C}-\overset{-}{O} + K \rightarrow (C_6H_5)_2=\underset{|}{C}-\overset{-}{O}\overset{+}{K}$$

Le potassium neutralise le carbone positif qui devient ainsi positivement tétravalent et non saturé. En les envisageant ainsi, ces radicaux satisfont à la loi des valences; comme l'azote dans le composé de Goldschmidt, le carbone dans les cétyles est entouré de groupes exigeant un grand nombre de valences.

Nous pensons que l'idée de cette „capacité affinitaire" devrait se borner aux valences coordinatives mais organiques. Des contradictions avec la théorie des postulats de valences surgissent uniquement par suite du fait que les effets de la valence coordinative et de la polaire se superposent par rapport à la polarité du substituant. La force de chaque

centre coordinatif est proportionnelle au nombre d'électrons existant dans l'enveloppe de l'atome et inversement proportionnelle au nombre des centres coordinatifs de l'atome. Ainsi, le bore possède trois centres et quatre électrons; le carbone, quatre centres et quatre électrons, l'azote, trois centres et cinq électrons, l'oxygène, deux centres et six électrons et, enfin, le fluor, un centre et sept électrons: la capacité affinitaire de l'azote est plus grande que celle du carbone, celle de l'oxygène plus grande que celle de l'azote et celle du fluor plus grande que celle de l'oxygène.

Ceci se réflète aussi dans le nombre des unités caloriques nécessaires pour rompre la liaison organique entre ces éléments:

$C - C$	71 k cal/mol	C arom. — C aliph.	80 k cal/mol
$C - NH_2$	70 k ,, ,,	C arom. — NH_2	85 k ,, ,,
$C - OH$	92 k ,, ,,	C arom. — OH	109 k ,, ,,
$C - F$	135 k ,, ,,	C arom. — F	141 k ,, ,,

Si le carbone apparaît comme analogue au bore, sa capacité est faible: le groupe carboxyle se détache facilement. Dans le groupe nitro l'azote est analogue au carbone et de même le soufre dans le groupe sulfo: les deux groupes sont plus étroitement liés au carbone que le carboxyle.

Le changement de l'enveloppe électronique ne cause pas seulement la variation du nombre coordinatif mais aussi celle de la capacité affinitaire; cela veut dire que l'atome manifeste la capacité de son analogue électronique. L'azote positif montre la capacité du carbone, l'azote négatif celle de l'oxygène, l'oxygène positif a la capacité de l'azote, l'oxygène négatif celle du fluor.

Les divers centres coordinatifs sont „plastiques": le substituant à grand „postulat" tâche d'augmenter le „postulat" du centre intéressé. De cette manière, certains groupes peuvent consommer une grande part de la masse totale de l'atome auquel ils sont liés. L'enveloppe électronique devient asymétrique et montre par conséquent une tendance à subir un changement quand elle cède ou reçoit un électron. Nous l'observons déjà chez les hydrocarbures aliphatiques saturés à chaîne arborescente:

$$(CH_3)_3\overset{(+)}{C}.Cl \quad \text{ou} \quad (CH_3)_3C - \overset{(+)}{C}(CH_3)_2Cl.$$

Les carbones portant le signe (+) ont une tendance marquée à passer à l'état positif en cédant un électron au chlore.

On peut donc se figurer que l'ionisation de l'atome de carbone a deux causes: l'induction de la polarité par les groupes polaires et l'asymétrie de l'enveloppe électronique.

La capacité affinitaire de l'hydrogène paraît être pareille à la capacité du carbone à symétrie parfaite (structure du diamant); ceci est témoigné par le grand nombre et la stabilité des hydrocarbures saturés. A. v. Weinberg fut le premier qui a signalé ce fait. Nous devons cependant remarquer que l'énergie des liaisons $C—C$ et $C—H$ est assez différente (en adoptant le nombre 150 k cal comme chaleur de sublimation du carbone).

Différentes formations de sels.

Notre système règle d'une manière très définie la formation des sels. Nous avons déjà mentionné la formation des sels ammoniacaux à partir des amines et des acides. La formation, par salification, des combinaisons renfermant un azote négatif ou un oxygène négatif se laisse formuler comme suit:

$$R_2\overset{|}{C}—NH + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = (R_2\overset{|}{C}—NH_2)\overset{-}{Cl}$$

$$R_2\overset{|}{C}—\overset{-}{O} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = (R_2\overset{|}{C}—OH)\overset{-}{Cl}$$

La formation du chlorhydrate de pyridine:

$$\overset{|}{C}_5H_5N + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} = (\overset{|}{C}_5H_5NH)Cl$$

Le groupe cétone peut fixer une seconde molécule de l'acide.

$$(R_2\overset{|}{C}—OH)\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}\overset{-}{Cl} \quad (R_2\overset{|}{C}—\overset{|}{O}H_2)\frac{Cl}{Cl}$$

L'addition d'une troisième molécule d'acide est également possible.

Il reste à savoir combien de ces combinaisons additionnelles de cétones et d'acides se laisseront expliquer de cette manière.

En considérant les déductions ci-dessus on voit que notre système distingue essentiellement entre les liaisons polaires et les non polaires. Nous n'ignorons toutefois pas que cette distinction n'est pas dans l'esprit des vues actuelles. D'autre part, nous arrivons à éviter, dans beaucoup de cas, l'adjonction des valences secondaires dont la nature et l'application ne laissent pas d'être peu claires.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université Roi Alexandre Ier
à Ljubljana (Yougoslavie).

Bibliographie:

[1]) Meisenheimer: *Ber.*, 1908, *41*, 3966. — *Ann.*, 1911, *385*, 177. — *Ann.*, *397*, 273; *399*, 377.

[2]) A. Hantzsch: *Ber.*, 1925, *58*, 941.

[3]) E. Krause: *Ber.*, 1924, *57*, 216; *Ber.*, 1926, *59*, 779.

[4]) E. Weitz, W. Schwechten: *Ber.*, 1926, *59*, 2307.

W. Madelung, Reiss, E. Herr: *Ann.*, 1927, *454*, 7.

E. Weitz, W. Schwechten: *Ber.*, 1927, *60*, 545. — Les auteurs mentionnent ici l'existence probable de perchlorates arylés:

$$(Ar)_2\overset{+}{N}H\overset{-}{Cl}O_4.$$

[5]) E. Krause: *Ber.*, 1924, *57*, 813.

[6]) H. Lindemann, L. Wiegrebe: *Ber.*, 1930, *63*, 1630.

[7]) L. Reichel, O. Strasser: *Ber.*, 1931, *64*, 1997.

[8]) *Bull. Soc. chim. France* [4] *49*, 194, 1931.

[9]) *Ber.*, 1922, *55*, 628.

Vychází měsíčně. — Odp. redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský
Tiskne „Politika" v Praze. — Novinová sazba povolena řed. pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929

OXYDATION DE L'AMIDE XANTHOGÉNIQUE
(Contribution à l'explication de la réaction de cette amide avec le chlorure cuivrique)

par J. V. DUBSKÝ et J. TRTÍLEK.

H. Debus (*Ann.* 1852, *82*, 253--289) observa déjà en 1852 qu'une solution alcoolique de xanthogène-amide se colore en rouge sang par addition d'une solution neutre de chlorure cuivrique, après quoi il y a décoloration du liquide et séparation de soufre. Du filtrat, l'auteur a pu isoler d'abord de petits cristaux, doués d'un éclat de diamant, du produit d'addition du chlorure cuivreux à une mol. de xanthogène-amide $C_2H_5O.CS.NH_2$ (abréviation *Xd*) : $CuCl.1\,Xd$ (I). Les dernières eaux mères séparent de longues aiguilles de composition $C_6H_{10}O_2N_2S$ (II) correspondant à la condensation de deux molécules de xanthogène-amide avec perte de 4 *H* et 1 *S*.

Debus donne pour la réaction l'explication suivante

6 mol. de $C_3H_7ONS + 4$ mol. de $CuCl_2$

4 mol. de $CuCl.C_3H_7ONS + 1$ mol. de $C_6H_{10}O_2N_2S + 4\,HCl + S$.

Le même composé $C_6H_{10}O_2N_2S$ a été obtenu par Debus en oxydant l'amide xanthogénique par l'acide azoteux. Il a reçu par l'auteur le nom de „oxysulfocyanate d'oxyde d'éthyle". Le point de fusion était au-dessous de 100°.

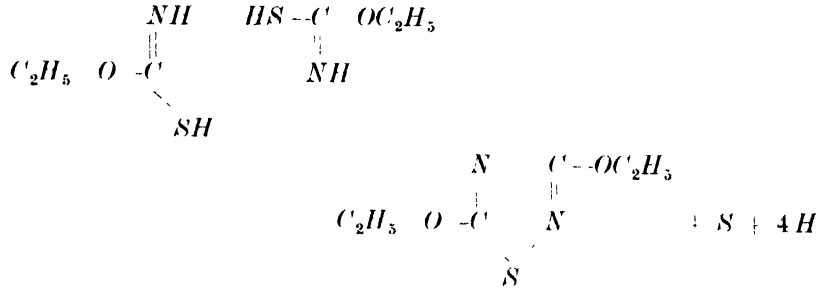
A. Rosenheimer et W. Stadler (*Z. anorg.* 1906, *49*, 1) étudièrent le composé d'addition *CuCl*. 1 *Xd* (fusible à 127°, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène) de plus près. Ils l'avaient préparé directement à partir des constituants, c'est-à-dire en partant du chlorure cuivreux, de sorte qu'ils n'observèrent ni la coloration rouge ni la formation du composé II.

Le manuel Beilstein III. p. 138 signale le composé $C_6H_{10}O_2N_2S$ (II), dont personne ne s'est plus occupé, sans expliquer sa constitution. A. Rüdisüle (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente* III. p. 22) mentionne la coloration rouge de l'amide

xanthogénique avec le chlorure cuivrique comme réaction des sels cuivriques. C'est précisément ce qui a attiré notre attention sur cette réaction. Disons tout de suite que nous avons reconnu non seulement la cause de la dite coloration rouge, mais encore la constitution du composé $C_6H_{10}O_2N_2S$ (II).

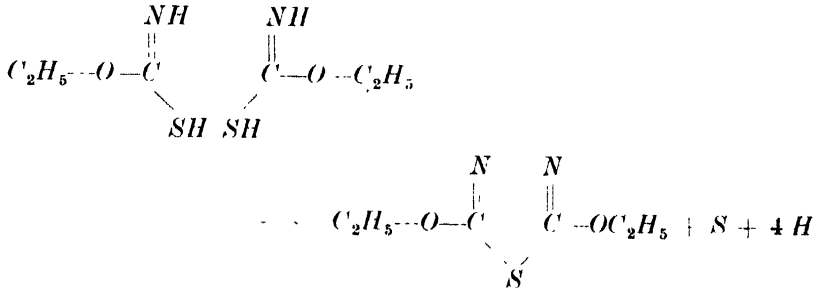
La supposition faite par Debus sur le mécanisme réactionnel a pu être vérifiée.

La condensation des deux molécules d'amide xanthogénique peut s'effectuer de la manière suivante:



thio-α-β'-(1-3)-diazol (azosulfime)

ou :



thio-β'-β-(2-3)-diazol (thiobiazolme)

En tenant compte des recherches expérimentales d'A. W. Hofmann et de D. S. Hector la réaction de l'amide xanthogénique a lieu avec formation d'une azosulfime (1-3-diazol).

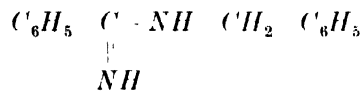
Le chlorure cuivrique oxyde donc la dite amide en un diazol, avec formation de chlorure cuivreux, d'acide chlorhydrique et séparation de soufre. Le chlorure cuivreux réagit avec l'excès d'amide xanthogénique pour donner un composé additionnel.

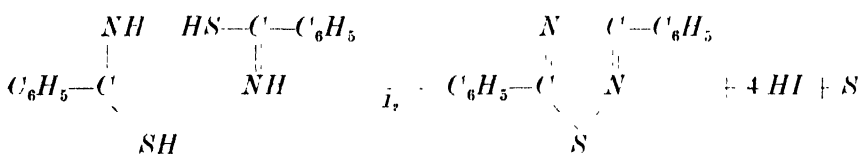
Il ne reste plus qu'à expliquer la singulière coloration rouge. On pourrait penser qu'il s'agit là d'un composé d'addition du chlorure

cuivrique avec l'amide xanthogénique, très peu stable, se décomposant rapidement. Toutefois, un tel corps devrait posséder une couleur plutôt autre que rouge. L'explication la plus vraisemblable de cette coloration serait d'admettre la formation transitoire de composés respectivement du type $CuCl_2 . HCl$ ou $CuCl_2(HCl)x$.

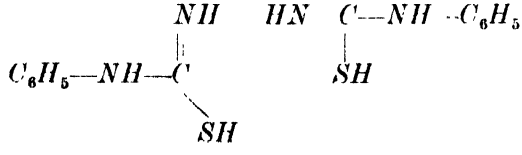
Ces corps sont rouge grenat, instables, et perdent aisément HCl pour donner le chlorure cuivrique. Au cours de la réaction il y a formation de HCl, alors que le chlorure cuivrique disparaît rapidement lors de l'oxydation de l'amide xanthogénique. Tout cela porte à croire que cette interprétation est la bonne.

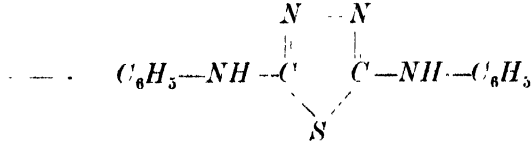
En faisant agir l'iode sur la thiobenzamide A. W. Hofmann (*Ber.* 1869, *2*, 645) obtint l'azosulfime (p. de f. 90°), qu'il transforme par réduction au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique en milieu alcoolique en benzyl-benzenylamidine





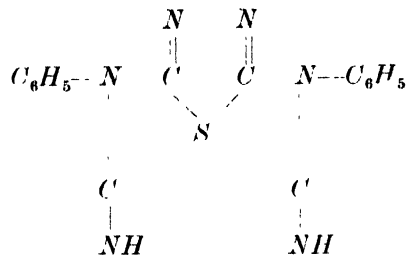
D. S. Hector (sur l'instigation du professeur Cleve), en oxydant les thiourées par l'eau oxygénée, obtient des thiazols qu'il formule toutefois comme des thiobiazolines; il les appelle, par exemple, dianilido-oi-azothiols:





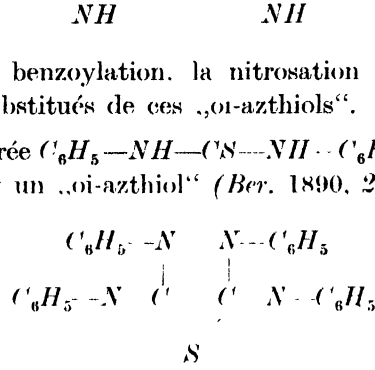
L'oxydation de la phénylthiourée par l'acide azoteux, le chlorure ferrique ou une solution alcoolique d'iode donne le même corps, mais avec des rendements inférieurs.

L'introduction du cyanogène donne des aiguilles du composé:



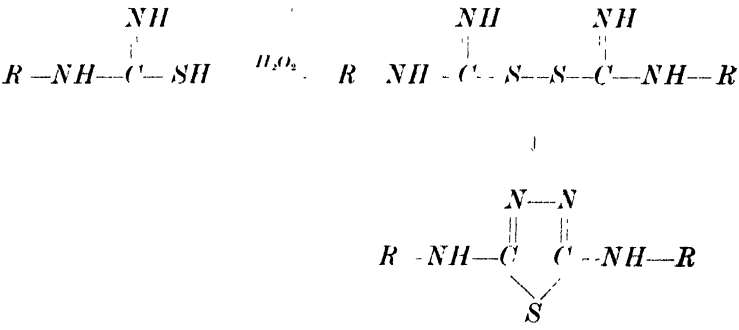
L'acétylation, la benzoylation, la nitrosation ne fournissent que des dérivés monosubstitués de ces „oi-azthiols".

La diphénylthiourée $C_6H_5—NH—CS—NH—C_6H_5$ donne avec l'eau oxygénée également un „oi-azthiol" (*Ber.* 1890, *23*, 317):



Chez les thiourées aromatiques la réaction s'accomplit en 2 phases:

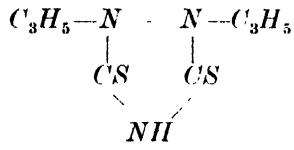
1. formation de bisulfure, 2. formation ultérieure d'oi-azthiol:



En opérant sur des thiourées aliphatiques Hector (*Journ. f. prakt. Chem.* 1891, [2] *44*, 492) n'obtint que des bisulfures. Lorsque la liqueur est neutre ou alcaline, il ne se forme même pas un bisulfure, mais la thiourée se transforme en urée ordinaire ou une formamidine substituée.

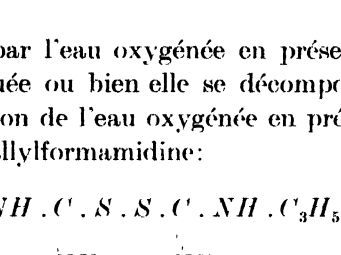
L'allylthiourée réagit avec 1 mol. d'acide azoteux avec formation d'un corps azoïque $C_3H_5NH.CS.N=N.CS.NHC_3H_5$ qui, sous

l'action de 2 mol. d'acide azoteux, se convertit en une huile d'odeur marquée, le tétrahydrothiazol

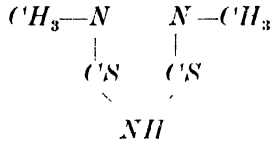


à la différence des composés aromatiques qui donnent des dérivés diazthioliques.

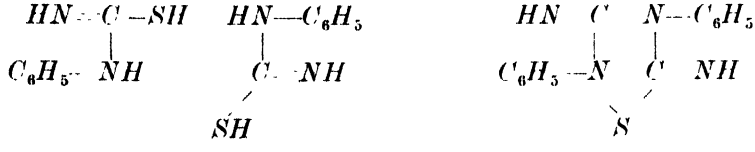
La thiourée, traitée par l'eau oxygénée en présence d'acide chlorhydrique, reste inattaquée ou bien elle se décompose. l'allylthiourée se transforme sous l'action de l'eau oxygénée en présence d'acide sulfurique en bisulfure d'allylformamidine:



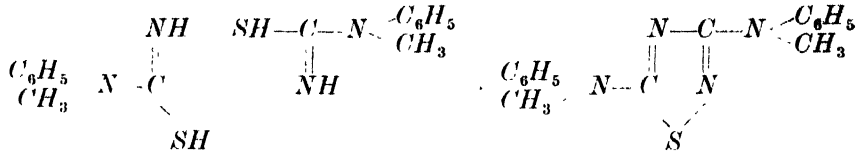
La méthylthiourée réagit avec l'acide azoteux en formant l'huile:



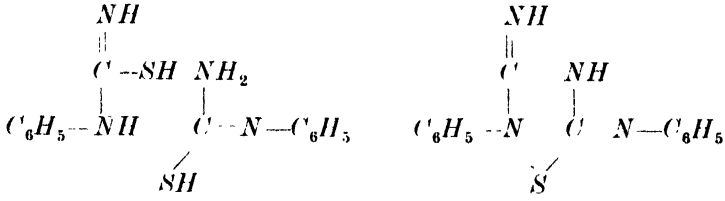
Plus tard, Hector (*Ber.* 1892, Ref. *25*, 799) rectifie ses vues sur la constitution des oi-azthiols. Par réduction ou sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, il obtient non pas la phénylhydrazine mais la diphénylguanidine. Un seul hydrogène du groupe imido se laisse remplacer par un groupe acyle, ce qui conduit à admettre que le dianilido-oi-azthiol signalé plus haut constitue un „miazthiol":



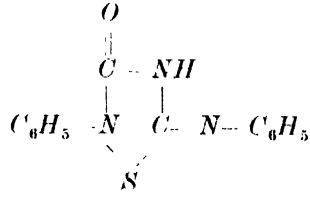
Ajoutons que cette formulation n'est pas satisfaisante non plus, car A. W. Hofmann et S. Gabriel (*Ber.* 1892, *25*, 1578) établirent la constitution des azosulfimes en transformant la phényl-méthyl-thiourée (p. de f. 107°) en azosulfime (p. de f. 95°) avec réduction respective:



D'autre part, K. Dort (*Ber.* 1906, *39*, 863) démontre que les produits d'oxydation décrits par Hector ne renferment en dehors du cycle qu'un seul groupe imide, ce qui correspondrait à la constitution:

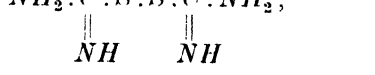


En effet, par action d'acide chlorhydrique concentré on peut, en remplaçant un groupe *NH* par l'oxygène, les transformer en corps qui ne donnent pas de sels, ni se laissent acyler:

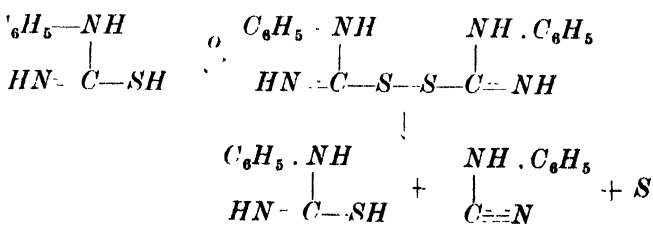


(p. de f. 162°).

E. Fromm et R. Heyder (*Ber.* 1909, *42*, 3804) ont pu, lors de l'oxydation de la thiourée par l'eau oxygénée, saisir le bisulfure



chez les thiourées aromatiques le bisulfure formé paraît se décomposer immédiatement, par exemple en phénylthiourée et phénylcyanamide dont il se forme des miazthiols:



En rédigeant la partie théorique de notre travail nous avons constaté (d'après le *Chem. Centrbl.* 1930, I, 1925) que Bror Holmberg dans un travail difficilement accessible (*Svensk. Kem. Tindskr. 41*, 249—57, nov. 1929, Stockholm), avaient étudié la formation des xanthogénates en solution aqueuse et oxydé l'amide éthyl-xanthogénique par le perhydrol en solution dans l'acétone. Ils obtenaient le 3.5-diéthoxy-1.2.4-thiodiazol fusible entre 48 et 49° (dont le point de fusion monte à 52—53° par recristallisation). Le corps est donc identique à celui décrit par Debus et dont nous avons élucidé la constitution

Partie expérimentale.

Amide xanthogénique et chlorure cuivrique.

A 1·016 *gr* ($^1/_{100}$ de mol.) d'amide, dissous dans quelques *cc* d'alcool, on ajoute goutte à goutte une solution neutre de chlorure cuivrique dans l'eau (0·85 *gr* de $CuCl_2 . 2 H_2O$, soit $^2/_{400}$ de mol.) afin de se placer dans les conditions demandées par la réaction:

$$4\ Xd^{1)} + 2\ CuCl_2 \quad 2\,[Xd.CuCl] + 2\ HCl + S + C_6H_{10}O_2N_2S$$

On obtient aussitôt une coloration rouge sang qui disparaît en très peu de temps.

En même temps, le liquide réactionnel, coloré en vert bleu par l'excès de $CuCl_2$, se trouble par le soufre mis en liberté. Ainsi que le montre le schéma ci-dessus, la liqueur présente une réaction fortement acide par suite de la formation d'acide chlorhydrique

La coloration rouge sang transitoire se laisse démontrer beaucoup mieux si on se sert d'une solution alcoolique de chlorure cuivrique, car dans ce cas elle ne disparaît pas si vite.

On élimine le soufre par filtration, afin que la solution soit aussi limpide que possible. On voit s'échapper des bulles de gaz et le liquide ne tarde pas à séparer de petites aiguilles d'un corps incolore, d'éclat bleuâtre, qu'on essore et sèche. Elles fondent au-dessus de 100°. Elles sont fortement souillées par les eaux mères dont il est difficile de se débarrasser par lavage.

La deuxième fraction, obtenue de manière identique, se compose également de fines aiguilles. Presque incolores au début, les cristaux,

---

[1]) „*Xd*" désigne l'amide $C_2H_5OC{<}^{S}_{NH_2}$. L'allure idéale de la réaction exigerait 6 mol. de *Xd* et 4 mol. de $CuCl_2$ pour que les 4 *H* dus à la formation du diazol puissent s'oxyder.

fusibles peu nettement entre 103 et 110°, acquièrent avec le temps une belle couleur verte due probablement à l'oxydation par l'air atmosphérique.

Cette altération n'a pas permis d'analyser nos produits; il paraît néanmoins qu'on est en présence du corps connu $CuCl \,.\, Xd$ souillé partiellement des combinaisons possibles du chlorure cuivrique avec l'amide xanthogénique, par exemple des produits d'addition du $CuCl_2$ avec 2 ou 3 molécules de cette amide. Le point de fusion peu élevé (rabaissé à 103—110°), est d'accord avec cette supposition.

Les solutions alcooliques du dit produit sont brunes. Cette coloration pourrait être due à des traces de sulfure cuivrique colloïdal qui a pu se former lors de la réduction.

Ce n'est qu'à partir des eaux mères qu'il a été possible d'isoler de fines aiguilles incolores. On les a essoré, lavé par quelques centimètres cubes d'eau, puis desséché sur une plaque poreuse.

Le produit ainsi obtenu se laisse sublimer, il est aisément soluble dans l'alcool, peu dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude. Les acides minéraux le décomposent avec facilité.

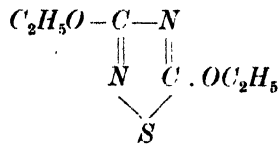
Le produit destiné à l'analyse et à la détermination du point de fusion a été purifié par sublimation. Il était en belles, fines aiguilles blanches, fusibles déjà vers 47°. Vu que ce corps est déjà connu, nous nous sommes borné, pour l'identifier, au point de fusion et au dosage d'azote.

Dosage d'azote:

Substance: 0·00466 *gr*, *N* 0·657 *cc* (corr., 738 *mm*, 21°) *N* 15·90 %.

Poids moléculaire pour 2 *N* 2 × 88·07.

S'il s'agit, ainsi que nous le supposons, du composé $C_6H_{10}N_2O_2S$



la théorie exige pour l'azote 16·09 %.

L'essai précédent a été répété en employant l'amide xanthogénique et le chlorure cuivrique l'une et l'autre en solution alcoolique. On a opéré sur des poids $N/100$: 1·7 *gr* de $CuCl_2 \,.\, H_2O$ et 1·06 d'amide.

Le liquide acquiert d'abord une couleur rouge sang bien plus prononcée que dans le premier essai, puis la coloration disparaît et la solution sépare du soufre à mesure qu'on ajoute le chlorure cui-

vrique. De brun clair, le liquide devient plus foncé et, enfin, bleu vert par l'excès de chlorure. La coloration brune se laisse encore expliquer par des traces de sulfure cuivrique colloïdal.

Le liquide, séparé du soufre par filtration à la température ordinaire, a été abandonné à la cristallisation lente. Il s'est séparé d'abord un produit renfermant du cuivre (comme dans le cas précédent), puis le corps cherché $C_6H_{10}N_2O_2S$.

Le point de fusion du produit purifié par sublimation a été trouvé, dans plusieurs essais, à 47°.

Le résultat était donc le même qu'auparavant.

Les essais tentés pour saisir la coloration rouge qui apparaît lors du mélange de l'amide xanthogénique avec le chlorure cuivrique n'ont pas eu de succès. De même, il nous a été impossible d'extraire le corps rouge par épuisement de la solution.

Le produit final des réactions qu'on vient de décrire, et pour lequel nous admettons la composition signalée, se forme par oxydation. Le sel cuivrique est réduit en cuivreux, et l'amide xanthogénique subit l'oxydation qui fournit le dérivé en question. Pour corroborer cette manière de voir nous avons essayé de préparer le corps $C_6H_{10}O_2N_2S$ par oxydation directe de l'amide xanthogénique.

Oxydation de l'amide xanthogénique par l'iode.

Dans une solution de 1·05 *gr* ($^1/_{100}$ de mol.) d'amide dissoute dans le minimum d'alcool, on verse lentement une solution de 2·54 *gr* d'iode dans 25 *cc* d'alcool. A froid, on n'observe aucune décoloration, mais si l'on chauffe au bain-marie, l'iode disparaît rapidement et il y a séparation de soufre. L'oxydation est prolongée jusqu'à ce que quelques gouttes de solution d'iode ajoutées au liquide ne se décolorent pas même à l'ébullition. La consommation d'iode est de 25 *cc*.

Le liquide jaune est maintenu au bain-marie pendant 1 heure environ pour donner au soufre le temps de se déposer, puis il est filtré sur un filtre muni de papier filtre broyé et, enfin, sur du papier filtre durci. On obtient une solution limpide, colorée en jaune par l'excès d'iode, de réaction fortement acide.

Il serait avantageux de peser le soufre séparé, mais sa filtration présente certaines difficultés qui empêchent sa pesée exacte.

Au cours de la cristallisation lente on voit se séparer de très fines aiguilles incolores, luisantes, qu'on essore, lave par peu d'eau et dessèche à l'air.

Le produit fond vers 47° et concorde dans tous ses caractères avec celui obtenu des eaux mères après la séparation par filtration du sel *CuCl . Xd* (voir les essais précédents). Ici encore, l'identification n'a été faite qu'en prenant le point de fusion et en dosant l'azote.

Dosage d'azote:

Substance: 0·00620 *gr*, *N* 0·902 *cc* (743 *mm*, 22°) *N* 16·47%.

Poids moléculaire pour 2 *N* 170·1.

Calculé pour $(C_2H_5OCN)_2\,S$ (174) *N* 16·09%.

Le chiffre d'azote, plus fort, est dû à ce que le corps se décompose rapidement déjà à des températures relativement peu élevées.

Une partie de la solution ayant servi à l'oxydation a été évaporée au bain-marie jusqu'à la moitié du volume initial, puis abandonnée à la cristallisation. Les premiers cristaux n'apparurent qu'à une concentration assez considérable. Ce furent des aiguilles rouge brun, renfermant de l'iode.

Vu qu'elles étaient fortement souillées d'eaux mères, elles se prêtaient peu à l'analyse.

Oxydation de l'amide xanthogénique par l'eau oxygénée.

a) En milieu acide.

1·164 *gr* d'amide dissous dans l'alcool sont additionnés de 2 *cc* d'acide chlorhydrique concentré, puis, au bain-marie, trois fois de 3 *cc* d'eau oxygénée à 3%, en intervalles de 5 minutes.

Il y a séparation de soufre qui s'agglomère par chauffage. On l'écarte par filtration, et l'on abandonne le filtrat à la cristallisation lente. Au bout de quelques heures, apparaissent de fines aiguilles incolores qu'on essore et lave à l'eau. Elles sont aisément solubles dans l'alcool, peu dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude.

Le produit fond à 47° et ne diffère pas de celui obtenu au moyen d'iode.

Dosage d'azote:

Substance: 0·00405 *gr*, *N* 0·589 *cc* (24°, 743 *mm*) *N* 16·57%.

Poids moléculaire pour 2 *N* 168·94.

Évidemment, on est encore en présence du corps

$$\begin{array}{l} C_2H_5O\text{—}C\text{—}N \\ \qquad\quad\;\; \| \quad\; \| \\ \qquad\quad\;\; N \quad C\,.\,OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad S \end{array} \qquad (174)$$

dont la teneur en azote théorique est de 16·09%.

Le chiffre d'azote, trop fort, se laisse, ici encore, expliquer par la facile décomposition du produit à des températures peu élevées.

b) Oxydation sans emploi d'acide.

L'oxydation décrite a lieu même en l'absence d'acide chlorhydrique. La solution ne réagit pas d'abord, mais après un court chauffage elle se met à séparer du soufre; grâce à l'acidité ainsi obtenue, la réaction s'accomplit avec la même rapidité que dans l'essai précédent. Il s'agit de la transformation que voici:

$$2\,C_2H_5-O-C\begin{matrix}SH\\NH\end{matrix} \qquad (C_2H_5-O-C=N)_2S + S + 4\,H.$$

Ici encore, l'eau oxygénée a été ajoutée par portions, le liquide a été chauffé au bain-marie, etc. Le produit isolé ne différait nullement des précédents.

Il se sublime à des températures peu élevées, après quoi il fond à 49°, donc à la même température que pour les produits décrits plus haut.

Dosage d'azote:

Substance: 0·00621, *N* 0·902 *cc* (23°, 745 *mm*) *N* 16·40%.

Poids moléculaire pour 2 *N* 170·70.

Calculé pour $(C_2H_5 . O . C = N)_2S$ (174) *N* 16·09%.

Du point de vue de l'analyse quantitative, le dosage du soufre de nos produits par oxydation au moyen d'eau oxygénée (il est vrai en liqueur alcaline suivant le procédé de J. Petersen, *Z. anal.* 1903, *42*, 407) nous a surtout intéressé.

Une solution du corps $(C_2H_5 . O-C=N)_2S$ dans 150 *cc* d'eau chaude a été oxydée, en présence de 10 *cc* de *NaOH* à 8%, par de l'eau oxygénée à 3%, qu'on ajoutait par portions. Le tout a été maintenu une demi-journée environ au bain-marie.

Après neutralisation par *HCl* en présence d'orangé méthyle, la liqueur a été additionnée de 1 *cc* d'acide chlorhydrique concentré, puis de chlorure de baryum (manuel Treadwell p. 396).

Substance: 0·1058 *gr*, $BaSO_4$ 0·0800 *gr*, *S* 10·45%.

Poids moléculaire 305·7.

Vu que le corps $(C_2H_5-O-C=N)_2S$ renferme 18·93% de soufre, le dosage n'a révélé qu'un peu plus de la moitié du soufre théorique.

Cela est d'accord avec nos vues sur la constitution du composé en question: en effet, la dite oxydation ne s'accomplit quantitativement que chez les corps dont le soufre ne fait pas partie d'un cycle, tels que par exemple les suivants: $CS(NH_2)_2$, $NH_2 . CS . NHC_3H_5$ (allylsulfurée), $C_2H_5—O—C = S . SK$ (xanthogénate de potassium), etc.

Mai 1932.

Reçu le 21 septembre 1932.

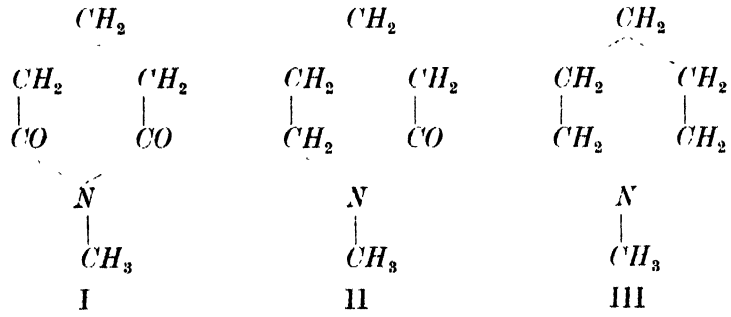
Institut de Chimie analytique à la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk à Brno (Tchécoslovaquie).

SUR LA PRÉPARATION ET LA RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DE L'IMIDE *N*-MÉTHYLGLUTARIQUE

par R. LUKEŠ et M. SMETÁČKOVÁ.

Ainsi que l'a constaté, le premier, Tafel,[1]) la réduction électrolytique des imides succiniques fournit des α-pyrrolidones. Plus tard, E. Späth[2]) montra que les imides de certains acides succiniques substitués peuvent être réduites non seulement en pyrrolidones correspondantes, mais partiellement jusqu'en pyrrolidines, fait qui se laisse quelquefois même utiliser pour la préparation de pyrrolidines difficilement accessibles par d'autres procédés.

Le but du présent travail était d'appliquer cette réaction à la série glutarique pour arriver à des dérivés pipéridiques. Au cours de ces recherches nous avons établi que l'on peut réduire la *N*-méthylimide glutarique I



I II III

soit en *N*-méthyl-α-pipéridone II, soit en *N*-méthylpipéridine, suivant la quantité de courant transmis par l'électrolyte. En outre, nous avons isolé une base bouillant très haut, de composition $(C_6H_{11}N)n$ dans laquelle nous supposons, en tenant compte de son point d'ébullition, $n = 2$, et que nous considérons comme une *N*-méthyl-pipéridyl-*N'*-méthyl-pipéridéine de constitution non encore déterminée. L'étude de cette base promet d'intéressants résultats, mais, malheureusement, le corps ne s'obtient qu'avec des rendements très médiocres. Il faudra pour cela faire les opérations nécessaires sur une grande échelle.

La matière première pour la préparation de l'acide glutarique était constituée, d'une part, par la cyclopentanone qui fournit par oxydation nitrique un mélange dans lequel prédominent les acides glutarique et succinique, d'autre part, par les eaux mères après la cristallisation de l'acide adipique préparé par oxydation nitrique du cyclohexanol du commerce. Ces eaux mères renferment environ 50% d'acide glutarique à côté des acides succinique et adipique. Pour l'isolement de l'acide glutarique une série de procédés ont été proposés qui consistent soit à l'extraire par le benzène, soit à éthérifier le mélange et fractionner les éthers obtenus. Malheureusement, aucun de ces procédés n'est capable de fournir l'acide glutarique de pureté telle que l'exigent nos recherches. Par contre, nous obtenions d'excellents résultats par séparation à l'état de sels de baryum, procédé qui a été publié depuis[3]) et qui s'applique au cas où le mélange renferme à côté de l'acide glutarique de l'acide succinique. En y apportant une légère modification le procédé peut être utilisé même en présence simultanée des acides succinique et adipique.

La méthylimide glutarique a été préparée — de manière analogue à celle de l'acide succinique — par distillation du glutarate acide de méthylammonium. Comme produit accessoire, on obtient la bisméthylamide glutarique.

Partie expérimentale.

Préparation du glutarate de baryum.

a) A partir de la cyclopentanone.

La cétone cyclique a été oxydée de la manière habituelle.[4]) 2 *kg* de cétone ont donné 2860 *gr* d'un mélange d'acides dont la neutralisation à la baryte caustique a fourni 1 *kg* et demi environ de sels presque insolubles, renfermant surtout le succinate de baryum, et 5 *kg* de glutarate de baryum pur recristallisé, de composition

$$C_5H_6O_4Ba.5\,H_2O.$$

b) A partir des eaux mères après l'acide adipique.

4 *kg* de mélange d'acides ont été débarrassés d'acide azotique par un chauffage prolongé à 130°. Après séparation de la majeure partie de l'acide adipique, le résidu a été transformé en sels de baryum. Le succinate et l'adipate de baryum sont moins solubles à chaud qu'à froid, ce qui fait que les cristaux qui se déposent après refroidissement du filtrat chaud sont formés par du glutarate de baryum pur. Le poids

de matière première signalé plus haut a ici encore donné 5 *kg* de glutarate de baryum pentahydraté.

L'acide glutarique, libéré de son sel barytique par de l'acide sulfurique, se sépare en gros cristaux limpides rappelant ceux de l'acide citrique. Il fond à 98°.

Méthylimide glutarique.

1 mol. d'acide glutarique a été dissoute dans son poids d'eau, puis neutralisée partiellement au moyen d'une solution aqueuse d' 1 mol. de méthylamine. La solution de glutarate acide de méthylammonium ainsi obtenue a été soumise à la distillation. Les fractions suivantes ont été recueillies: portion aqueuse passant au-dessus de 105°, portion intermédiaire allant jusqu'à 200°, portion imide de 200 à 250°. La redistillation de la portion intermédiaire donne de nouvelles quantités d'imide. Le résidu dans le ballon est constitué par la bis-méthylamide glutarique.

Le point d'ébullition de la méthylimide est entre 240 et 241°. Il arrive souvent que les distillats de méthylamide glutarique présentent une belle couleur bleue. Il suffit alors d'une seule distillation dans le vide pour les avoir incolores. Sous 12 *mm* de mercure, le point d'ébullition est à 125°, sous 17 *mm*, entre 130 et 133°.

De la manière décrite, 500 *gr* d'acide glutarique ont donné 380 *gr* de méthylamide glutarique fusible à 33°.

Analyse:

Substance: 0·2955 *gr*, 0·2044 *gr*; CO_2 0·6110 *gr*, H_2O 0·1894 *gr*; N_2 20·22 *cc* (17·3°, 751 *mm*).

$C_6H_9O_2N$ (127·08): Calculé *C* 56·7%, *H* 7·1%, *N* 11·0%.
Trouvé *C* 56·4%, *H* 7·2%, *N* 11·2%.

Bis-méthylamide glutarique.

Le résidu dans le ballon distillatoire a été cristallisé d'abord dans un mélange de chloroforme et de benzène, puis dans l'acétone. Ces opérations ont donné un produit incolore, fusible à 127° (corr.) qui — d'après sa teneur en azote — s'est révélé être de la bis-méthylamide glutarique.

Dosage d'azote:

Substance: 7·423 *mgr*; N_2 1·176 *cc* (20°, 733·3 *mm*).

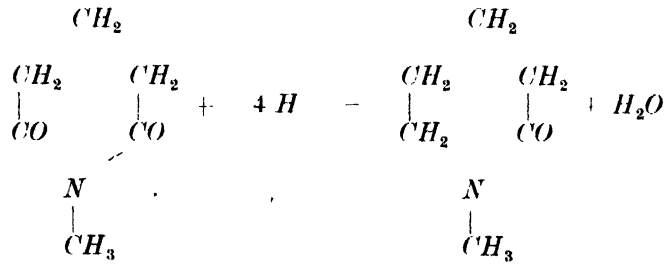
$C_7H_{14}O_2N_2$ (158·13): Calculé *N* 17·7%.
Trouvé *N* 17·8%.

Note. — Dans le manuel Beilstein (4ème édition, tome IV, page 63) on voit figurer sous le nom de bis-méthylamide glutarique, d'une part, le produit obtenu par Meerburg (*R. 18*, 373), et fusible à 126°, d'autre part, celui d'Henry (*Bull.* [2], *43*, 619) et fondant entre 113 et 115°. Dans ce dernier cas on ne peut décider (pas même en consultant le mémoire original) s'il s'agit d'un dérivé de l'acide glutarique ou d'un dérivé pyrotartrique. Quant à notre produit, il correspond aux indications de Meerburg.

Réduction électrolytique de la *N*-méthylimide glutarique.

Nous avons opéré suivant le procédé Tafel élaboré pour la succinimide. Une solution renfermant 250 *gr* de méthylimide dans 750 *cc* d'acide sulfurique à 50 % a été traitée par un courant d'environ 50 amp., avec une densité de 10 à 15 amp. pour 1 *dm* carré.

En tout, trois essais ont été effectués. Dans le premier la consommation de courant a été trois fois la quantité théorique nécessaire pour la réduction



Dans le deuxième essai, elle n'atteignait que le double, dans le dernier essai, l'excès de courant ne s'élevait qu'à 10 %. Au début, l'électrolyse s'effectue sans dégagement d'hydrogène, et ce n'est qu'après la transmission de la quantité de courant correspondant à la réduction d'un groupe carbonyle qu'il commence à se faire sentir. La réduction terminée, le liquide réactionnel a été alcalinisé par de la baryte caustique, et les bases volatiles mises en liberté ont été chassées par un courant de vapeur d'eau. Le distillat a été neutralisé par *HCl* et évaporé à sec. Ce qui restait dans le ballon distillatoire, a été privé de sulfate et de l'excès d'un $Ba^{\cdot\cdot}$, puis débarrassé de l'eau par distillation à travers une colonne de déflegmation. Le résidu a été soumis à un fractionnement.

Les rendements en produit et la consommation de courant sont réunis dans le tableau que voici:

Préparation	Mis en oeuvre méthylimide	courant	Obtenu pipéridone	pipéridine
I	250 *gr*	600 Amp. heures	35 *gr*	120 *gr*
II	250 *gr*	430 ,, ,,	87 *gr*	90 *gr*
III	330 *gr*	293 ,, ,,	200 *gr*	17 *gr*

Comme pipéridine figurent dans ce tableau les deux bases ensemble, celle qui bout bas et celle à point d'ébullition élevé.

N-méthylpipéridone.

Le produit neutre extrait de toutes les préparations et distillant entre 221 et 225° sous la pression atmosphérique, ou entre 112 et 115° sous 19 *mm* de mercure, a été reconnu comme étant de la *N*-méthyl-*α*-pipéridone. En effet, il donnait aussi la combinaison double caractéristique (point de fusion 118—120°) avec le chlorure mercurique.[5])

L'action du bromure de *n*-propylmagnésium sur la *N*-méthylpipéridone produit la 1-méthyl-2-*n*-propyl-3. 4. 5. 6-tétrahydropyridine dont les propriétés et le passage aux bases coniciques naturelles fera l'objet d'une recherche ultérieure.

N-méthylpipéridine.

Les hydrochlorures des bases ont été dédoublés par de la lessive alcaline, le produit a été séché par *KOH* solide, puis fractionné au moyen d'une colonne de Widmer. La majeure partie des bases a passé entre 106 et 107°, le résidu de la distillation passait entre 255 et 265° (corr.) à la pression atmosphérique, entre 129 et 130° sous 10 *mm* de mercure. Afin d'identifier une fois de plus la base p. d'éb. 106—107° avec la *N*-méthylpipéridine, une partie en a été transformée en chloroplatinate. Recristallisé dans l'alcool dilué, le sel fondait à 207° (non corr.).[6])

Analyse:

Substance: 11·812 *mgr*, *Pt* 3·800 *mgr*.
$C_{12}H_{28}N_2Cl_6Pt$ (608·2): Calculé *Pt* 32·1%.
Trouvé *Pt* 32·2%.

Base à point d'ébullition élevé.

Elle est caractérisée par son instabilité qui rappelle à celle que l'on rencontre chez les bases hétérocycliques incomplètes Δ_2. A l'air, elle ne tarde pas à brunir et sépare des goudrons. Le point d'ébullition à la pression atmosphérique est peu net.

Analyse:

Substance: 0·1119 *gr*; 0·2284 *gr*; CO_2 0·3017 *gr*: H_2O 0·1142 *gr*; N_2 29·0 *cc* (21°, 753 *mm*).

$C_{12}H_{22}N_2$ (194·19): Calculé *C* 74·2%, *H* 11·4%, *N* 14·4%.
Trouvé *C* 73·5%, *H* 11·4%, *N* 14·4%.

Le *chloroplatinate* de la base est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Il fond peu nettement entre 129 et 130°.

Analyse:

Substance: 10·839 *mgr*, *Pt* 3·491 *mgr*.
$C_{12}H_{24}N_2Cl_6$ *Pt* (604·1): Calculé 32·3%.
Trouvé 32·2%.

Le *chloroaurate* se sépare à l'état d'une huile qui devient bientôt solide. On le purifie en précipitant sa solution alcoolique par l'eau. Point de fusion 100–103°.

Analyse:

Substance: 10·349 *mgr*, *Au* 4·659 *mgr*.
$C_{12}H_{24}N_2Cl_8Au_2$ (874·3): Calculé 45·0%.
Trouvé 45·1%.

Institut de Chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque
à Prague (Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) Tafel et Stern: *Ber.* 1900, *33*, 2224.
[2]) E. Späth: *Monatsh.* 1929, *50*, 349.
[3]) Boedtker: *Chem. Zentr.* 1932, I, 3054.
[4]) Wislicenus et Hentschel: *Annalen* 1893, *275*, 315.
[5]) Räth: *Annalen* 1931, *489*, 113.
[6]) Merling: *Annalen* 1891, *264*, 322.

SOLUBILITY OF THE HYDRATES OF MANGANOUS SULPHATE

by J. H. KŘEPELKA and B. REJHA.*)

The present paper covers that part of our investigation of the hydrates of manganous sulphate in which the solubility curve of this salt was determined and its course analyzed.

The dissolution of manganous sulphate is a comparatively slow process, saturation being attained, especially with the lower hydrates, only after a considerable length of time. It was therefore accelerated by means of a special shaking apparatus, similar to that of Küster.**)

The temperature of the bath was maintained constant within 0·1° C by a gas regulator. This is quite sufficient, because a more exact regulation of temperature does not lead to a better mutual accord between separate measurements, the error being about 0·1% and, with the monohydrate, still higher.

The concentration of the saturated solution was estimated by evaporating a weighed amount of it and dehydrating the residue up to the anhydrous salt which was weighed.

Before weighing the solution it was necessary to free it from solid particles of manganous sulphate by filtration or by means of a centrifuge, which was used regularly with all strongly turbid solutions (suspensions of fine crystals). In this manner clarification was attained in a very short time, about 30 minutes. Only the strongly turbid solutions of the monohydrate when their temperature was nearly that of the room, were, of course, treated longer, or left at rest for several hours in the bath and then quickly separated from the solid phase.

Above 35° C the centrifuge cannot be used at all, because the concentration of the solutions changes on cooling, the solution becoming more concentrated with the monohydrate and more dilute with the other hydrates.

---

*) Presented before the Česká Akademie Věd a Umění (Czech Academy of Science and Arts) November 10th, 1932.

**) A. Stähler: *Handb. d. Arbeitsmeth. i. d. anorg. Chem.* III. Bd., 1913, p. 508.

The warm solutions were put into a weighing vessel which was quickly closed. The weighed solution (0·5—3 *grs*) was evaporated in a drying oven at 90° C, the crucible being covered, because in an open one a crust soon appears on the surface preventing further evaporation. The solid residue was then slowly heated to 150° C and finally entirely dehydrated in a small electric furnace.

Solubility of the pentahydrate, monohydrate and tetrahydrate.

It has been shown in an earlier paper[1]) that a solution of manganous sulphate at ordinary laboratory temperature is usually in equilibrium with the solid pentahydrate. For this reason the solubility curve of this hydrate was first determined.

The results of separate measurements were plotted as a graph with temperatures as abscissae and numbers of grams of $MnSO_4$ dissolved in 100 grams of water as ordinates. The four independent values found for each temperature generally differed slightly from each other, but lay always within a narrow band the width of which corresponds to 0·1 - 0·3 *gr* per 100 *grs* of water and through the middle of which a smooth curve can be drawn up to 35° C. At this temperature the curve turns downward in a right angle. At 40° C the independent values were wholly discordant the appearance of the substance having changed simultaneously. The small crystals became more tiny and lost their transparency. Analysis indicated a mixture of the penta- and the monohydrate.

Above 40° C the points again lie on a curve rising, however, less steeply than that corresponding to the pentahydrate. This new curve belonging evidently to the tetrahydrate has, however, a short course, its direction changing at 47·1° C and the points found becoming scattered to a broad band at 50·2° C. At the same time the crystals disintegrated into a fine, white-rose-coloured powder. Analysis shows that the tetrahydrate has changed to monohydrate.

When the temperature was increased further, difficulties arose: the results obtained from different bottles revolving simultaneously in the bath differed by whole grams per 100 *grs* of water. Only when the time of dissolution was lengthened (up to 52 hours with periodical shaking), the originally wide band within which the results lay became narrow and changed eventually to a curve. The solubility curve of the monohydrate was followed up to 95° C.

[1]) *Collection* 1931, *3*, 517.

A saturated solution of the monohydrate was prepared by heating the solution with an excess of the solid salt for a longer time to a temperature considerably higher than that at which the saturation was required, or by dissolving the monohydrate in pure water (separation of the same amount from solution being considerably slower than its dissolution).

In following up the solubility curve of the monohydrate below 50° C it was practicable to shorten the time of dissolution to a few hours. Below 30° C, however, this was necessary, because the monohydrate changed easily into the pentahydrate. The lowest temperature at which the solubility found (67·4 *grs* per 100 *grs* of water) falls on the same smooth curve as at higher temperatures was 13·1° C. This temperature was maintained in a thermostat standing in free cold air. Further experiments at still lower temperatures gave too low results. The lowest temperature used was 4·0° C. Its constancy could be maintained within 0·1 -0·2° C by carefully adding snow to the bath.

Further the solubility curve of the pentahydrate was traced below 20° C. Up to 10° C this curve could be followed up very easily. At lower temperatures, however, only some of the corresponding results fell in the direction indicated by the determinations made at higher temperatures, the others being abnormally low. The last value falling on the smooth curve was 58·3 *grs* at 4·3° C.

As is seen from the diagram (Fig. 1), the curve for the pentahydrate intersects that for the monohydrate in a point corresponding to 24·1° C and 64·6 *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water. This temperature is not the transition point of the pentahydrate into the monohydrate. The solubility of the pentahydrate was determined also at a temperature which was by 13° higher. Even at a still (by a few degrees) higher temperature the pentahydrate crystallized from the solution, whereas the monohydrate never separated from a solution saturated at 24° C.

The solubility curve of the tetrahydrate below 40° C was followed up to 16·4° C (63·7 *grs*). Below this temperature the results were too low.

The diagram shows that the tetrahydrate and the monohydrate have the same solubility (64·9 *grs*) at 23° C. The tetra- and the pentahydrate have the same solubility (65·5 *grs*) at 26·0° C.

However, the tetrahydrate does not turn into the monohydrate at 23° C similarly as the pentahydrate does not change into the monohydrate at 24° C. On the contrary, the temperature of 26° C is a real boundary between the field of existence of the penta- and that of the tetrahydrate: below 26° C generally the pentahydrate, above this tem-

perature generally the tetrahydrate crystallizes from the solution. The curve of the tetrahydrate is not the lowest one between any temperature limits. In spite of this the tetrahydrate does not behave as a metastable phase, but is, on the contrary, the quite usual, commercial form of manganous sulphate, separating from the solution up to 45° C. In our former paper (l. c.) we attempted to explain this behaviour as a phenomenon of polymerisation. The monohydrate is thus a bimeric form, but because the bimerisation proceeds readily only above 45° C, preferably one of the other hydrates having simpler molecular constitution, i. e. either the penta- or the tetrahydrate, separates from the solution below this temperature.

On the same basis perhaps also the difficulties might be explained, which arise in determining the solubility of the monohydrate (namely the slow attainment of saturation of the solution). With other hydrates we are concerned with determination of the concentration at which the particular solid phase is in equilibrium with the solution. With the monohydrate, however, more different equilibria must be considered:

1. polymerized solid substance and a solution of unpolymerized molecules,
2. polymerized solid substance and a solution of polymerized molecules,
3. unpolymerized solid substance and a solution of unpolymerized molecules,
4. unpolymerized solid substance and a solution of polymerized molecules.

The degree of polymerization depends perhaps on the conditions of the experiment, and because these conditions are not quite the same in individual estimations, the degree of polymerization can be different in every instance, and the equilibrium is attained at a different concentration in each case.

Solubility of the heptahydrate.

In tracing the solubility curve of this hydrate the difficulties centred in maintaining the temperature constant for a long time below 0° C.

In winter it sufficed to fill the thermostat with brine instead of water and to use an ordinary thermoregulator. In summer a freezing mixture was indispensable. Such an arrangement is described by Roloff.[2]) In an ordinary freezing mixture of a salt with ice the tem-

[2]) *Z. physikal Chem.* 1895, *18*, 572.

perature never remains constant for a long time, such a mixture having not the properties of a eutectic. For this reason we must add to a rough, inhomogeneous mixture, which is, however, at a considerably lower temperature than is required, a concentrated solution of the salt. This solution then freezes out, until the eutectic point is reached. The remaining liquid then keeps this temperature constant until it is entirely frozen. According to (Guthrie[3]) we used for obtaining the temperature of — 8° C barium chloride, and for — 10° C a mixture of this salt with potassium chloride. The outer vessel was filled with a mixture of crystallized calcium chloride and ice.

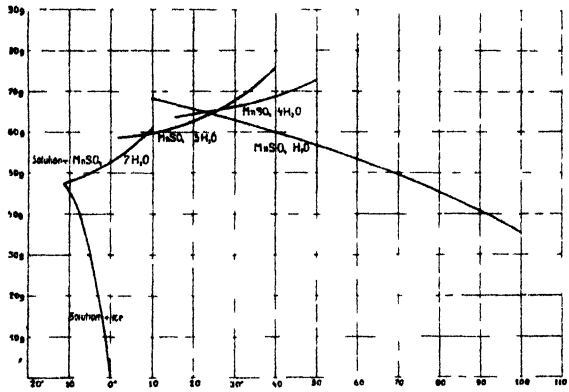


Fig. 1

During the work with the heptahydrate care was taken that the bottles were not warmed too much, in order that the crystals of the heptahydrate should not be changed on the surface into the pentahydrate. Above 0° C the curve of the heptahydrate could be traced up to 10·3° C (60·7 *grs* per 100 *grs* of water.) At a higher temperature the values found fell always on the curve for the pentahydrate. Below 0° C the curve follows its course down to — 11·4° C. At this temperature the solution freezes in its whole extent, the eutectic mixture having the composition: 47·7 *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water, or 32·3% of the sulphate and 67·7% of water; this mixture is thus 2·14-molar, as was mentioned already in our earlier paper (l. c.).

The solubility curve of the heptahydrate intersects the curve of the pentahydrate in a point corresponding to 8·6° C and 59·6 *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water. The temperature of 8·6° C is thus the higher

[3]) *Beibl. Wied. Ann.* 1877, *1*, 1.

limit of stability of the heptahydrate. Up to this temperature the heptahydrate crystallizes from the solution, the pentahydrate separating at higher temperatures. Our first rough estimation of this transition point of the heptahydrate into the pentahydrate, made by investigating the solid phase crystallizing out at successively higher and higher temperatures, is in full accord with this more exact result. The agreement with Cottrell's value (9° C) is good.

The appended diagram, Fig. 1, gives all the equilibrium curves obtained, including the freezing point curve of the solutions connecting the eutectic point heptahydrate-ice-solution with the freezing point of pure water.

The course of all these curves corroborates the results already published in our previous paper (l. c.). The solubility of manganous sulphate was investigated from the above-mentioned eutectic point up to the boiling point of the saturated solution. Only the existence of a hepta-, a penta-, a tetra- and a monohydrate could be ascertained. Other hydrates which are mentioned in literature, namely the hexahydrate, a second form of the tetrahydrate, the tri-, the di- and the hemihydrate do not appear on our diagram.

The boiling point of the saturated solution of the monohydrate.

As to this boiling point at atmospheric pressure Brandes[4]) gives a value of 102·1° C, Mulder a value of 102·9° C.

Our solution saturated originally at about 70° C boiled first at 101·7° C the pressure being 746 *mms*. The boiling point of pure water is 99·48° C at this pressure, so that the solution would boil at 102·2° C at a pressure of 760 *mms*. This solution began to grow turbid in a few minutes, a crust separating on the bottom of the vessel. The boiling point fell gradually and after two hours the solution, which had cleared up, boiled constantly at a temperature of 100·1 to 100·2° C. To a pressure of 760 *mms* would correspond a boiling point of 100·6 to 100·7° C. The result of another experiment was quite the same. It is apparent from this that both investigators mentioned above had prepared a saturated solution at a lower temperature, and determined the boiling point of this solution when it was still supersaturated at the higher temperature. The concentration of the saturated solution at its boiling point of 100·7° C is, according to the diagram, 35·2 *grs* per 100 *grs*

[4]) *Scheikund. Verhandel.*, 3. deel, 3. stuk, p. 135, Rotterdam 1864.

of water (26·1% of $MnSO_4$); at a temperature of 100·2° C the concentration is 35·4 *grs* per 100 *grs* of water (26·2% of $MnSO_4$).

Numerical values of the solubility.

The values of solubility of manganous sulphate found in literature are often wholly incorrect. For practical laboratory use our curve may be found convenient. The more important data are summarized in the accompanying table. Where two or three concentrations are given, the first one corresponds to the hydrate which is most stable at the given temperature, whereas the last value belongs to the least stable hydrate.

Temperature	Number of *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water	Number of *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of solution	Number of moles of $MnSO_4$ per 1 *kg* of solution
−11·4	47·7[5, 6]	32·3	2·14
10	48·1[5] 45·7[8]	32·4 31·3	2·15 2·08
5	50·2[5] 30·3[8]	33·4 23·3	2·22 1·54
0	52·9[5]	34·6	2·29
5	56·4[5] 59·1[7]	36·1 37·2	2·39 2·46
10	59·8[7] 61 [5] 68·4[8]	37·4 37·8 40·6	2·48 2·50 2·69
15	61·1[7] 63·6[9] 67·1[8]	38·2 38·8 40·2	2·52 2·57 2·66
20	62·8[7] 64·3[9] 65·7[8]	38·6 39·2 39·6	2·55 2·59 2·63
25	65·1[7] 65·3[9] 64·4[8]	39·5 39·5 39·3	2·61 2·61 2·60
30	66·3[9] 67·8[7] 62·9[8]	39·9 40·4 38·6	2·64 2·68 2·56
35	67·8[9] 61·5[8] 71·4[7]	40·4 38·1 41·3	2·68 2·52 2·73
40	69 [9] 60 [9]	40·8 37·5	2·71 2·48
45	70·7[9] 58·5[8]	41·4 36·9	2·74 2·44
50	56·9[8]	36·3	2·40
55	55·2[8]	35·6	2·36
60	53·5[8]	34·9	2·31
65	51·6[8]	34·1	2·26
70	49·7[8]	33·2	2·20
75	47·6[8]	32·2	2·13
80	45·5[8]	31·3	2·07
85	43·3[8]	30·2	2·00
90	40·9[8]	29·0	1·92
95	38·3[8]	27·7	1·83
100	35·5[8]	26·2	1·74
100·7	35·2[8]	26·1	1·74

The solubility at other temperatures can be computed by graphical or numerical interpolation, for which we derived suitable formulae fitting the different parts of the solubility curve.

[5]) In equilibrium with the heptahydrate as the solid phase. — [6]) In equilibrium with ice as the solid phase. — [7]) The pentahydrate. [8]) The monohydrate. — [9]) The tetrahydrate.

The concentrations, K, of the solutions in equilibrium with ice at a definite temperature, t, can be calculated from the empirical equation

$$K = -7{\cdot}526\,t - 0{\cdot}290\,t^2 + 0{\cdot}000664\,t^3.$$

which was derived by using experimental data for — 11·4, — 8, — 5 and 0° C. The concentration for — 8° C which is not given in the table was 41·5 *grs* per 100 *grs* of water. The values thus calculated are in very good accord with those found at all temperatures between — 11·4 and 0° C.

This kind of interpolation has been found unsuitable for the solubility curve of the heptahydrate. This curve, however, can be conveniently considered as a part of a circle the centre of which has the coordinates — 26·7° C and 96 *grs* and a radius equal to 50·7 (using appropriate units of length in drawing the diagram). In this way the solubility, K, of the heptahydrate is given by

$$K = 96 - \sqrt{1857{\cdot}6 - 53{\cdot}4\,t - t^2}.$$

The values calculated according to this formula are very reliable.

Similarly the solubility curve of the pentahydrate corresponds with a part of the circle

$$(t + 1{\cdot}7)^2 + (K - 118{\cdot}2)^2 = 59{\cdot}5^2, \text{ or}$$

$$K = 118{\cdot}2 - \sqrt{3538 - 3{\cdot}4\,t - t^2}.$$

The interpolation formula for the solubility of the tetrahydrate in dependence on temperature is

$$K = 62{\cdot}14 + 0{\cdot}0485\,t + 0{\cdot}00321\,t^2$$

the constants being calculated from the solubilities at 18° C (64 *grs* per 100 *grs* of water), 30° and 45° C (see the table for the corresponding values).

Also the solubility of the monohydrate at different temperatures can be calculated from a similar equation,

$$K = 71{\cdot}232 - 0{\cdot}28296\,t + 0{\cdot}000581\,t^2 - 0{\cdot}00001318\,t^3,$$

the constants being computed from the experimental values at 20°, 40°, 66° (51·3 *grs* per 100 *grs* of water) and 95° C.

From the solubility curves of the hepta- and the pentahydrate the melting points of these hydrates may be predicted by making the rather bold assumption that both curves retain their circle form also in the metastable region and extrapolating up to the point of intersection of the vertical tangent to the circle and its horizontal radius.

For the heptahydrate the melting point would then be $t_m = 50{\cdot}7 - 26{\cdot}7 = 24^0$ C, as was found experimentally by us (l. c.) and also by Brandes. For the pentahydrate the melting point would be $t_m = 59{\cdot}5 - 1{\cdot}7 = 57{\cdot}8^0$ C, whereas our experimental value is 55^0 C and that of Tilden 54^0 C.

It is to be noted, however, that these extrapolations are incorrect as to the concentration of the solutions in equilibrium with the melting hydrates, because these solutions should have the same composition as the hydrates themselves, namely 119·8 and 167·8 *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water, whereas the concentrations indicated by the extrapolated melting points are 96 and 118·2 *grs* of $MnSO_4$ per 100 *grs* of water. The rather good accord between the extrapolated and the experimental values of the metastable melting points is thus purely accidental.

The tetrahydrate does not melt, as was ascertained also by earlier investigators, changing into powdery monohydrate on heating. Also the monohydrate does not melt, and because its appearance is similar to that of the anhydrous salt, its change into this form is not apparent during heating and can be established only by analysis.

Summary.

1. The solubility curves of the mono-, tetra-, penta- and hepta-hydrate of manganous sulphate were determined, only the existence of these hydrates being confirmed (see *Collection* 1931, *3*, 517, *Chem. Listy* 1932, *26*, 165, 189).

2. The observed solubilities of manganous sulphate between $-11{\cdot}4$ and $100{\cdot}7^0$ C have been summarized in a table.

3. Interpolation formulae for different branches of the solubility curve are given, facilitating the calculation of the solubility at any temperature between the limits investigated.

4. The hepta- and the pentahydrate melt without decomposition at 24^0 and 55^0 C respectively, the extrapolated values of these metastable melting points being in good accord with the experimental ones.

From the Institute of Inorganic and Forensic Chemistry of the Charles University, Prague.

ON THE STRUCTURE OF TROOSTITE

by A. GLAZUNOV.*)

The structure of troostite was for a long time a problem to metallographers. Even in 1901 Osmond[1]) considered it to be an almost amorphous substance occurring in steel as microscopic black spots. First in 1908 Le Chatelier[2]) put forward the opinion that troostite is probably a very fine pearlite the laminae of which are only a few micro-millimetres thick.

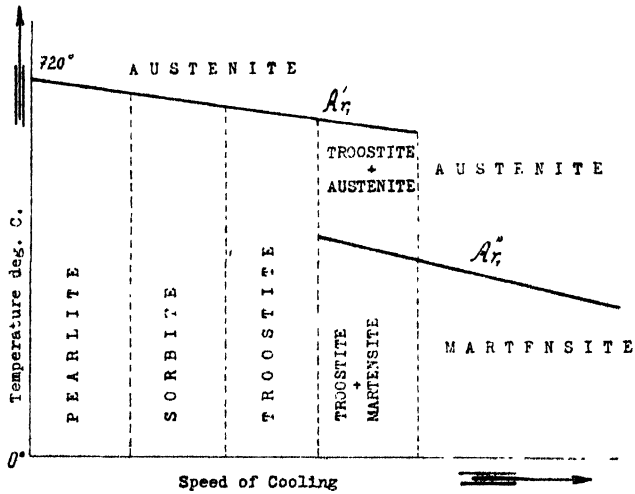


Fig. 1.

Benedicks[3]) concludes, from the density and electric conductivity of troostite, that it must be an aggregate of ferrite and cementite in a state of such fine dispersion, that the individual phases cannot be distinguished from each other even under very high magnification. Thus he advanced the hypothesis that troostite is a colloidal solid solution of ferrite and cementite; indeed, our knowledge of the disin-

*) Published in Czech in *Hornický Věstník* 1932.

tegration products of austenite was at that time so meagre that even in 1915 an investigator as famous in the field of metallography as Rosenhain[4]) could state that "*sorbite is as typically associated with pearlite as is troostite with martensite*"!

First in 1917 Dejean,[5]) and almost at the same time Chevenard,[6]) Portevin,[7]) and Portevin and Garvin[8]) ascertained definitely, in their classical researches on the course of decomposition of austenite and on the separation of the point Ar_1 into the points Ar'_1 and Ar''_1 (according to the original paper of Dejean into the points A and B), that troostite is composed of the same phases as pearlite, because the change of austenite into troostite proceeds along the same curve (Ar'_1).

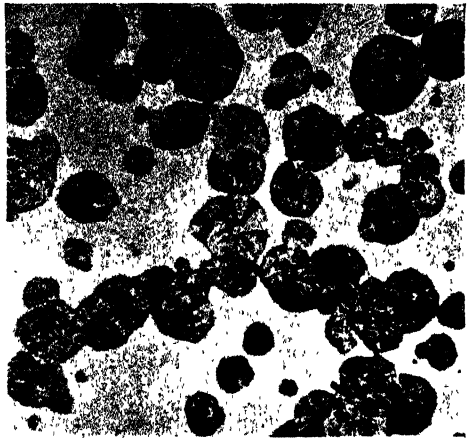


Fig. 2.

The course of the curve Ar'_1 shows, that the crystals of ferrite and cementite become the finer, the higher is the velocity of cooling, until finally "spots" of troostite are formed on which no individual components can thereafter be discerned. Thenceforward the phase change of austenite into martensite begins to proceed along the curve Ar''_1, that is $A \rightarrow M$.

What, then, is troostite from the metallographic point of view? On the sections at lower magnifications ($\times$ 150—200) it appears as black spots, as is beautifully shown on the micro-photograph (Fig. 2). At higher magnifications ($\times$ 2000—3000) a troostite spot appears as a rosette composed according to Robertson,[9]) of individual rays of a "fanlike" structure; however, as is apparent from the micro-pho-

tograph, the individual components of the pearlitic substance cannot be distinguished.

It is clearly evident from the micro-photographs that the transformation of austenite into troostite proceeds from individual, composite crystallization centres (see earlier paper),[10]) but that owing to a high cooling velocity the growth of the crystals is stopped, so that the crystals grown from the individual crystallization centres cannot join together, and that the austenite remaining between them is transformed in accordance with the curve Ar''_1 into martensite. It is clear, that in all the samples the micro-photographs of which are appended both transformations occurred (Ar'_1 as well as Ar''_1).

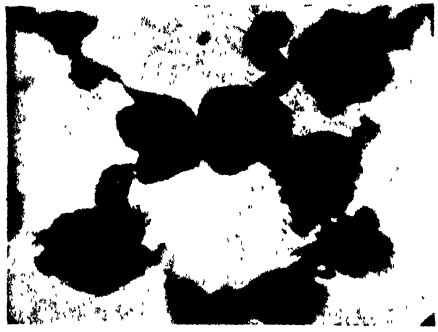


Fig. 3.

From the micro-photograph (Fig. 3) it is seen that the crystallization centres from which the crystals of troostite grow (centres of the troostite rosettes) are placed at the edges of what were formerly austenite grains, which is selfevident, following from the generally valid laws of crystallization, for it is always at the edges of the grains that heterogeneous admixtures accumulate, which, in the event of supercooling, become nuclei from which crystallization begins and proceeds.

For comparison a micro-photograph (Fig. 4) is reproduced, showing the process of transformation of the metastable modification of benzonaphthol into the stable one (benzonaphthol$_{II}$ $\rightarrow$ benzonaphthol$_{I}$). The photograph was taken during the process, which lasts a few days at room temperature. We may symbolize the transformation of austenite into troostite by $A \rightarrow T$.

Comparing both micro-photographs we see a striking similarity between them, except that the individual rays in a troostite rosette

are so fine that they cannot be discerned under the microscope, whereas they are visible in the benzonaphthol. That the troostite spots are formed by an innumerable amount of very fine individual crystal needles grown from one crystallization centre is recognized also by Robertson[11]) who studied this fanlike structure in detail and by Lucas[12]) who states expressly, that a troostite rosette is composed of a great number of radial grains grown from the same crystallization centre.

Fig. 4.

The phenomenon, that crystallization proceeds in all directions from one single centre, is quite normal. It is interesting, however, that such crystallization centres arising in the transformation of austenite into pearlitic phases (ferrite and cementite) are observed only at the maximal depth of supercooling at which the process $A \rightarrow P$ along the line Ar'_1) can proceed. During formation of the lamellar pearlite we observe, it is true, individual "grains" of pearlite, but each of them is composed of a series of parallel laminae of cementite and ferrite; it is, however, impossible to ascertain the original crystallization nucleus of such a grain. The questions of formation of pearlite and of its crystallographic-metallographic properties were studied fully by N. Belajev[13]) and will not thus be treated here.

But why should troostite be distinguished from pearlite by another and more normal crystallization process?

During the last 6—7 years the structure of troostite was again investigated, magnifications several times higher being possible owing to the advance of microscopic technique. Thus the internal structure

of the troostitic grain could be seen in several instances. At a very high magnification, the same lamellae of cementite and ferrite were observed as in pearlite. Thus Mrs. A. Schraeder[14]) established, by etching troostite with a 1% nitric acid solution in alcohol, and at a magnification × 3000, that a troostite "rosette" is composed of a whole series of grains, each of which showed the laminar structure, all lamellae of one individual grain lying parallel to each other, i. e. that troostite has the same structure as pearlite, but more finely laminar. The same result was arrived at also by Green.[15])

In the present author's opinion, however, the discoveries of Schraeder and Green not only did not settle the question of the structure of troostite, but even complicated it unduly. Before these discoveries it was at least clear, how a troostitic grain grows.

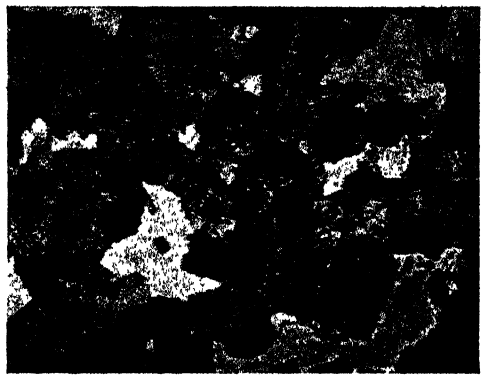


Fig. 5.

The confusion was removed, however, by Lucas,[16]) an author already quoted, in a paper communicated to the International Congress of Engineers in Tokio. (Unfortunately the present author had at his disposal only a short abstract of this important paper on the structure of troostite.) Lucas states and supports his statement with a series of micro-photographs at a magnification × 3000, that the composition of a freshly formed "troostite rosette" is not resolvable even at the highest magnification, because the thickness of the individual rays growing from the crystallization centre is less than that observable with visible light. After a certain time, however, lamellae do appear in the troostitic rosette, such as were described by Schraeder and Green, i. e. a further, secondary recrystallization process sets in, or as may be said perhaps more properly, a segregation of the indivi-

dual phases of troostite into larger crystal units — a normal tendency of every system towards diminution of free energy and increase of entropy. Belajev[17]) measured the visible interlamellar distance and found it to be 100 micro-millimeters. From this he calculated also the thickness of the lamellae to be about 250 Å. units, or below the possibility of an exact observation in visible light. The micro-photograph Fig. 5 of this disintegrating troostite made in the laboratory of the present author is very similar to that from the quoted paper of Belajev. The laminar structure of troostite is clearly visible. However, this structure can be discerned only on certain grains in the remaining troostite rosette (about 50%), the other parts of the rosettes are either radiated or amorphous.

Relying on the work of Lucas, Belajev thinks that the primary structure of troostite is lamellar like that of pearlite, and considers the original pearlitic rosettes of troostite to be a product of an unfinished process of transformation of austenite into troostite. In the opinion of the present author, however, the whole thing is more simple, and the work of Lucas explains the origin not only of troostite, but also of pearlite. In a paper on crystallites[18]) the author put forward a hypothesis to explain the formation of homogeneous grains (idiomorphic or allotriomorphic crystals) either by the crystallization centre — under special conditions of crystallization — consisting of one nucleus only, or more generally, by the homogenisation of individual crystals growing from one crystallization centre commencing and proceeding even during the crystallization process. It is selfevident that this homogenisation will proceed the more easily, the higher the temperature (i. e. the lower the supercooling), and also the more simple the structure of the crystallization centre, i. e. the smaller the number of nuclei contained in it.

The influence of a composite crystallization centre is evidently more pronounced, when the disintegrating phase is saturated, and eventually supersaturated with two or more components at the same time, i. e. when the transformation proceeds during the formation of a eutectic mixture. In this instance there results in a composite crystallization centre always a "struggle for existence" between the individual crystal nuclei, whereby the heterogeneous nuclei hinder the aggregation of particles of the same phase, so that even the best result of this secondary process cannot be, of course, a homogeneous grain. One cannot speak here of a homogenisation, but only of a segregation, or of a grouping of individual phases, and that until the moment when

an equilibrium is established between the tendency to form crystals with minimum surface within each phase and the friction between the heterogeneous phase particles. (Compare a paper by the present author and Matweiev.[19]) The velocity with which this process goes on in the interior of the crystallization centre defines also the final degree of complexity of the crystallization, that is the number and fineness of the rays.

Of course, this process proceeds not only within the interior of the crystallization centre, but later on also between the individual rays of the crystallite formed.

Entirely the same is valid for the process of a phase transformation in the crystalline state, i. e. in our instance for the disintegration of austenite and formation of pearlitic phases. From all pearlitic structures arising from the decomposition of austenite, as already mentioned, the troostite has the greatest depth of supercooling, i. e. the least favourable conditions for the segregation process, and at the same time — because of the higher supercooling — also the complexity of the crystallization centre must be greater in troostite than in pearlite.

As has been shown by Belajev,[20]) in the instance of such a high supercooling as occurs in the formation of troostite, the eutectoid interval, that is the range of concentration at which the disintegrating austenite is saturated with both components, is very large (from 0·4 to 1·2%), and within this interval the troostitic structure is usually observed at the necessary maximum of supercooling. This explanation of Belajev shows, in addition, why also with different carbon contents in troostite a complex crystallization centre is found, composed always of two phase species of crystal nuclei.

As the time goes on, however, the tendency towards homogenisation is apparent also in the rays of the troostitic rosette, and the weak, invisible rays of cementite and ferrite give then, on homogenisation, a visible lamella of these phases. Accepting this explanation, we can explain also the phenomenon that pearlite has no visible crystallization centre, and that it appers always (in the disintegration of austenite) in the form of lamellae. The origin of this laminar form of pearlite is, as in troostite, a result of the secondary process of homogenisation, but because the temperature at which the crystallization of pearlite from austenite proceeds is higher than that of the crystallization of troostite, the process of homogenisation goes on much more quickly, so that the crystallization centre formed originally in the disintegrating austenite cannot even be observed.

It remains to explain on the basis of the above mentioned assumptions on the crystallization of pearlitic phases, why they have the lamellar form.

To answer this question is still impossible, but perhaps it may be said tentatively that a lamella is some kind of a compromising external form between the needle-like structure of cementite and the cubes of ferrite, being convenient for both the cubic system of ferrite and the rhombic[21]) one of cementite. That no larger crystals could freely be formed from the original rays of these phases, which hindered each other in growth, has perhaps contributed also to the formation of a lamellar structure.

The author is at present attempting in his laboratory to establish (or to disprove), experimentally, the conclusions presented in this paper.

The Institute of Theoretical Metallurgy,
High School of Mines, Příbram, Bohemia.

Literature.

[1]) F. Osmond: Méthode général pour l'analyse micrographique des aciers au carbone. Paris 1901, p. 227.

[2]) H. Le Chatelier: *Rev. Mét., Mémoires*, 1908, p. 640.

[3]) C. Benedicks: *Z. physikal. Chem.* 1905, *52*, 733.

[4]) W. Rosenhain: An Introduction to the study of phys. Metallurgy, 1915, p. 184.

[5]) P. Dejean: *Rev. Mét., Mémoires* 1917, p. 614.

[6]) P. Chévenard: *C. R.* 1917, *165*, 59; *Rev. Mét., Mémoires* 1919, p. 17.

[7]) A. Portevin: *C. R.* 1917, *165*, 885; *Rev. Mét., Mémoires* 1917, p. 707.

[8]) A. Portevin and M. Garvin: *J. Iron and Steel Inst.*, 1919, p. 469.

[9]) J. M. Robertson: *Ibid.*, 1929, p. 391.

[10]) A. Glazunov: *Collection*, 1931, *3*, 76. *Rozpr. II. tř. České Akademie*, 1931.

[11]) J. M. Robertson: *l. c.*

[12]) F. Lucas: *J. Franklin Inst.*, 1926, p. 177.

[13]) N. Belajev: *J. Iron and Steel Inst.*, 1922, p. 201; *Crystallization of Metals*, London, 1923 (*Czech transl. Plzeň*, 1930; *Proc. Roy. Soc.*, 1925 A, *108*, p. 295.).

[14]) A. Schraeder: *Stahl u. Eisen*, 1924, p. 309.

[15]) O. V. Green: *Iron*, 1924, p. 615.

[16]) F. Lucas: *Proc. of the World Eng. Congress*, Tokio, 1929, Vol. 34, p. 69.

[17]) N. Belajev: *Iron and Steel*, Sept., 1931.

[18]) A. Glazunov: *Strojnický Obzor*, 1929, *Foundry Trade Journ.*, 1929, p. 117.

[19]) A. Glazunov and M. Matweiev: *Int. Z. f. Metall.*, 1916, V., Heft 2.

[20]) N. Belajev: *Crystallization of Metals.*

[21]) A. Westgren and G. Phragmen: *J. Iron and Steel Inst.*, 1922, p. 241.

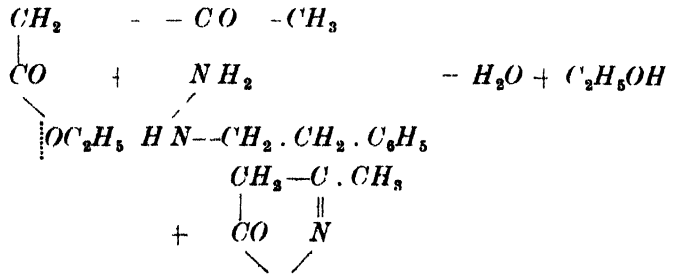
SYNTHÈSE DES PHÉNOÉTHYLPYRAZOLONES

par E. VOTOČEK et F. VALENTIN.

Il y a quelque temps, l'un de nous, en collaboration avec O. Leminger, a décrit dans cette „*Collection*"*) la préparation d'une nouvelle hydrazine aralcoylée, la phénoéthylhydrazine, par action de la diamide sur le chlorure de phénoéthyle. En vue de caractériser cette nouvelle base, nous l'avions transformée en plusieurs dérivés aisément cristallisables, tels que le dérivé oxalique, dibenzoylé, la semicarbazide et la thiosemicarbazide correspondantes, etc.

Depuis, l'étude des dérivés de la phénoéthylhydrazine a été poursuivie dans notre laboratoire, notamment pour voir si quelques-uns parmi eux ne pourraient trouver une application thérapeutique. Ce qui nous a surtout intéressé c'était la question de savoir si notre base serait susceptible de donner des pyrazolones analogues à celles qui naissent de la condensation de l'éther acétyloacétique (ou de ses homologues) avec la phénylhydrazine. C'est que la phénoéthylhydrazine n'est pas un simple homologue alcoylé de la phénylhydrazine, mais une sorte d'homophénylhydrazine grasse-aromatique dans laquelle le groupe phényle est assez éloigné de l'azote hydrazinique entrant dans la condensation.

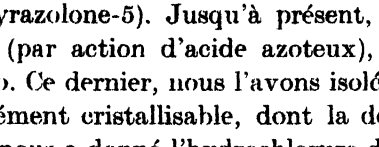
Dès le premier essai nous avons pu nous assurer que notre phénoéthylhydrazine réagit très facilement avec l'éther acétyloacétique en formant le dérivé hétérocyclique attendu, c'est-à-dire la 1-phénoéthyl-3-méthylpyrazolone (5)



(I)

*) *Coll.* 1932, *4*, 271.

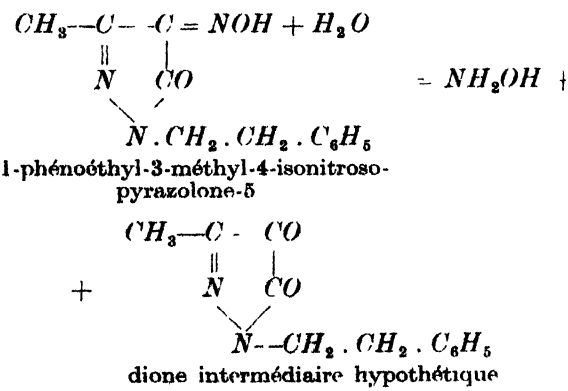
Les homologues de l'éther acétyloacétique (éthers alcoylés) se condensent, eux aussi, avec la phénoéthylhydrazine, bien qu'avec moins de facilité, c'est-à-dire moins énergiquement. C'est ainsi qu'avec l'éther méthylacétyloacétique on obtient la 1-phénoéthyl-3.4-diméthylpyrazolone (5)



(II)

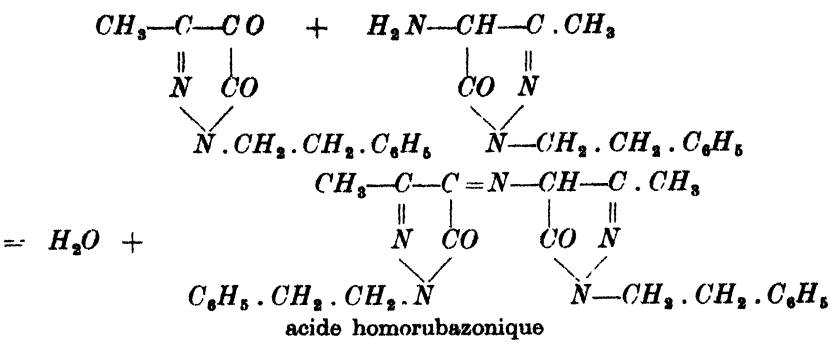
La nouvelle pyrazolone fondamentale (I) peut être transformée de manière analogue à celle utilisée pour la pyrazolone ordinaire (1-phényl-3-méthylpyrazolone-5). Jusqu'à présent, nous avons préparé son dérivé nitrosé (par action d'acide azoteux), puis, par sa réduction, le dérivé amino. Ce dernier, nous l'avons isolé à l'état de son composé benzalique aisément cristallisable, dont la décomposition par l'acide chlorhydrique nous a donné l'hydrochlorure de la base aminée. Ce sel, renfermant deux molécules d'acide chlorhydrique, perd facilement HCl. De l'hydrochlorure les alcalis mettent en liberté la pyrazolone aminée qui, toutefois, est très instable subissant l'oxydation avec une grande facilité.

Déjà lors de la préparation de l'aminopyrazolone par réduction au moyen de zinc et d'acide acétique, avec traitement ultérieur par l'aldéhyde benzoïque, nous avons pu constater que le produit de réduction a une tendance marquée à séparer un produit d'oxydation de belle couleur rouge intense. L'analyse a montré que c'est un corps tout à fait analogue à l'„acide rubazonique" de Knorr, et que pour être brefs, nous appellerons, provisoirement, acide homorubazonique. Sa formation se laisse figurer par le schéma suivant:



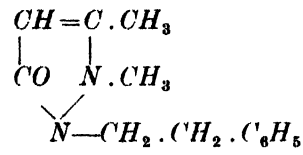
1-phénoéthyl-3-méthyl-4-isonitroso-pyrazolone-5

dione intermédiaire hypothétique



acide homorubazonique

Des essais ultérieurs concernaient la méthylation de notre pyrazolone. Un chauffage prolongé pendant 20 heures, en tube scellé et à 110—118°, avec l'iodure de méthyle en présence d'alcool méthylique, nous a fourni le dérivé méthylé



Partie expérimentale.

1-Phénoéthyl-3-méthyl-pyrazolone-5.

A 1 partie d'éther acétyloacétique fraîchement distillé on ajoute, en refroidissant et par petites portions, en tout 1 partie de phénoéthylhydrazine, puis on abandonne le mélange jusqu'au lendemain. La réaction produit une élévation de température, et sur les parois du vase apparaissent des gouttes d'un mélange d'eau et d'alcool éthylique dus à la condensation. (Il est recommandable de les écarter, par exemple par du papier filtre, car cette opération augmente le rendement.) Le produit brut obtenu après refroidissement est lavé à l'éther, puis recristallisé dans l'eau bouillante (éventuellement dans l'alcool). De ses solutions aqueuses le corps se sépare en tablettes macroscopiques incolores, très luisantes; la cristallisation dans l'alcool dilué donne des cristaux plutôt longs, moins luisants. Le point de fusion, constant, est entre 139 et 141·5°. Le rendement en produit pur est ordinairement le poids de l'hydrazine mise en œuvre. Dans l'eau froide le corps est très peu soluble, et même à la température d'ébullition il faut beaucoup d'eau pour le dissoudre. Dans les alcools il se dissout aisément déjà à froid. La dessiccation du corps dans le vide à 100° montre qu'il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2644 *gr*, CO_2 0·6888 *gr*, H_2O 0·1646 *gr*.

$C_{12}H_{14}ON_2$: Calculé *C* 71·24%, *H* 6·99%.
Trouvé *C* 71·05%. *H* 6·97%.

Microdosage d'azote:

Substance: 8·290 *mgr*, N_2 1·005 *cc* (22°, 746 *mm*).

$C_{12}H_{14}ON_2$: Calculé *N* 13·86%.
Trouvé *N* 13·77%.

Calculé pour la phénoéthylhydrazone

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad N.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5 \end{array} \qquad C\ 67{\cdot}69\%,\ H\ 8{\cdot}13\%,\ N\ 11{\cdot}29\%.$$

Calculé pour la phénoéthyl-méthyl-pyrazolone $C_{12}H_{14}ON_2$:

C 71·24%, *H* 6·99%, *N* 13·86%.
Trouvé *C* 71·05%, *H* 6·97%, *N* 13·77%.

Des chiffres ci-dessus il résulte que le produit de condensation n'est pas simplement une phénoéthylhydrazone du corps cétonique initial, mais bien un dérivé renfermant C_2H_5OH en moins, c'est-à-dire une phénoéthyl-méthyl-pyrazolone. Le corps est soluble dans les alcalis, les acides minéraux, l'acide acétique, etc.

Si l'on ajoute du chlorure ferrique à une solution aqueuse chaude de notre pyrazolone, on peut obtenir, en prenant certaines précautions, un colorant passant dans le chloroforme avec une teinte rouge grenat ou violet améthyste.

En milieu alcalin (non dans l'acide acétique anhydre) la pyrazolone se laisse copuler avec le chlorure de diazobenzène en séparant un précipité jaune de colorant azoïque.

1-Phénoéthyl-3-méthyl-4-isonitroso-pyrazolone-5.

A 1 partie de pyrazolone on ajoute un peu d'eau et 1 équivalent d'acide chlorhydrique, puis, en refroidissant par de la glace, 1 équivalent d'azotite de sodium. La réaction est immédiate et sépare des cristaux jaunes de dérivé isonitroso. On le recristallise dans l'eau; ou l'acide acétique anhydre; les autres solvants (alcool, éther, acétone, chloroforme, chloroforme-ligroïne, benzène) ne se prêtent pas à sa cristallisation.

Point de fusion constant (après 2 cristallisations dans $C_2H_4O_2$ anhydre): 120°.

Analyse élémentaire du produit recristallisé dans l'eau:

Substance: 0·2348 *gr*, CO_2 0·5359 *gr*, H_2O 0·1228 *gr*.

$C_{12}H_{13}N_3O_2$: Calculé *C* 62·31% *H* 5·68%.

Trouvé *C* 62·27% *H* 5·83%.

Dosage d'azote (même produit):

Substance: 0·2153 *gr*, N_2 35 *cc* (22°, 746 *mm*).

$C_{12}H_{13}N_3O_2$: Calculé *N* 18·17%.

Trouvé *N* 17·98%.

Dérivé benzalique de la 1-phénoéthyl-3-méthyl-4-amino-pyrazolone-5.

10 *gr* de pyrazolone isonitrosée sont dissous, à chaud, dans le minimum d'alcool éthylique, puis refroidis et additionnés, par portions, de 90 *gr* environ d'acide acétique à 30%. (Il ne faut pas ajouter ce dernier en excès, parce qu'il y aurait précipitation du nitroso.)

En faisant passer du gaz carbonique dans le liquide (pour empêcher l'oxydation) et en refroidissant par de la glace, on ajoute ensuite, par portions, de la poudre de zinc. Jaune au début, le liquide acquiert une teinte grise bleuâtre pour devenir tout à fait incolore lorsque la réduction est terminée. Le zinc est écarté par filtration sur toile dans un courant de gaz carbonique, le filtrat est précipité par la quantité calculée d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillée. Après un séjour de 2 heures dans un mélange réfrigérant le liquide réactionnel sépare le dérivé benzalique sous forme de petits cristaux jaunâtres. Le lendemain, le produit est essoré et lavé à l'éther. Ainsi purifié, il fond entre 166 et 168°. – Le liquide de lavage éthéré avait une couleur rouge intense et donnait par évaporation lente à l'air une quantité considérable de cristaux rouges. Le même produit rouge se séparait des eaux mères initiales après l'essorage du dérivé benzalique.

Analyse:

Substance: 0·2119 *gr*, CO_2 0·5780 *gr*, H_2O 0·1188 *gr*.

$C_{19}H_{19}N_3O$: Calculé *C* 74·71%, *H* 6·27%.

Trouvé *C* 74·41%, *H* 6·27%.

Substance: 8·240 *mgr*, N_2 0·980 *cc* (21°, 750 *mm*).

$C_{19}H_{19}N_3O$: Calculé *N* 13·76%.

Trouvé *N* 13·63%.

Le dosage du groupe benzylidène a été effectué en distillant le corps avec de l'acide sulfurique dilué dans un courant de CO_2. La benzaldéhyde mise en liberté a été captée sous CO_2, dans une solution aqueuse

d'acétate de phénylhydrazine. L'hydrazone a été lavée à l'eau, puis desséchée.

Substance: 451 *mgr*, benzal-phénylhydrazone 234 *mgr*.
Calculé pour $C_{19}H_{19}N_3O$ 289 *mgr*.

Bis-hydrochlorure de 1-phénoéthyl-3-méthyl-4-amino-pyrazolone-5.

Le dérivé benzalique qu'on vient de décrire a été décomposé, dans un entonnoir à séparer, par de l'acide chlorhydrique à 8% environ. l'aldéhyde benzoïque libérée a été extraite par agitation avec du benzène. Le liquide aqueux acide a été abandonné, en endroit chaud, à l'évaporation lente. Il finit par se prendre en une masse cristalline. Le produit a été lavé au benzène sur une assiette poreuse.

A la différence de la pyrazolone primitive le bis-hydrochlorure est très soluble dans l'eau.

Analyse: Une solution aqueuse du sel, acidulée par HNO_3, a été précipitée directement par $AgNO_3$.

Substance: 0·2501 *gr*, $AgCl$ 0·2402 *gr*.
$C_{12}H_{15}N_3O \cdot 2HCl$: Calculé Cl 24·40%.
Trouvé Cl 23·76%.

Calculé pour l'hydrochlorure simple Cl 13·98%.
Calculé pour le bis-hydrochlorure Cl 24·40%.
Trouvé Cl 23·76%.

L'analyse montre qu'on est en présence d'un bis-hydrochlorure qui a perdu un petit peu de son HCl par dissociation. Cette facile dissociation à la température ordinaire se laisse d'ailleurs observer, déjà par l'odorat, pendant les opérations visant à la purification du sel.

C'est pourquoi il est indispensable d'analyser le produit aussitôt après la séparation des eaux mères par essorage.

Les tentatives d'isoler, en partant de l'hydrochlorure, la base aminée libre, ne donnent pas le résultat voulu. En effet, si on ajoute l'alcali, le liquide prend rapidement une couleur rouge intense, et le même colorant rouge passe dans le benzène. C'est l'acide „homorubazonique" formé par oxydation.

Il en est de même ici que pour la phényl-méthyl-aminopyrazolone de Knorr (*Ann.* 1887, *238*, 190) qui, ainsi que le signale cet auteur, est très sensible vis-à-vis de l'air de sorte qu'on a dû renoncer à la préparation de la base amino libre.

Acide homorubazonique.

Les eaux mères acétiques après l'essorage du dérivé benzalique (voir ci-dessus) séparent lentement des cristaux d'un rouge magnifique. On peut aisément les recristalliser dans l'alcool dilué, après quoi ils fondent constamment entre 95 et 96°.

Analyse:

Substance: 0·1954 *gr*, CO_2 0·4962 *gr*, H_2O 0·1068 *gr*.

$C_{24}H_{25}N_5O_2$: Calculé *C* 69·36%, *H* 6·07%.
Trouvé *C* 69·26%, *H* 6·11%.

Substance: 9·000 *mgr*, N_2 1·33 *cc* (21°, 749 *mm*).

$C_{24}H_{25}N_5O_2$: Calculé *N* 16·86%. Trouvé *N* 16·91%.

1-Phénoéthyl-2.3-diméthyl-pyrazolone-5.

Un mélange de 1 p. de pyrazolone initiale avec 1 p. d'iodure de méthyle et 1 p. d'alcool méthylique est maintenu en vase clos, pendant 20 heures, à une température allant de 110 à 118°. Lorsque le liquide réactionnel est évaporé, le résidu se prend en une masse cristalline. Le produit est essoré, lavé à l'acétate d'éthyle, puis traité par de la potasse caustique très concentrée. On obtient des cristaux très facilement solubles dans l'eau. La solution aqueuse, débarrassée par évaporation de la majeure partie de son eau, se solidifie en cristaux hydratés d'un point de fusion peu élevé. Pour éliminer l'eau, on peut distiller avec du benzène, après quoi on recristallise le produit dans le toluène (ou le benzène). Il fond alors entre 102 et 103°. Il est bien soluble dans l'eau, sa saveur est amère.

Analyse:

Substance: 0·2977 *gr*, CO_2 0·7870 *gr*, H_2O 0·2002 *gr*.

Substance: 0·1686 *gr*, N_2 19·25 *cc* (20°, 740 *mm*).

$C_{13}H_{16}N_2O$: Calculé *C* 72·17%, *H* 7·46%. *N* 12·96%.
Trouvé *C* 72·10%, *H* 7·52%, *N* 12·93%.

Le corps est tout à fait différent de la 1-phénoéthyl-3.4-diméthyl-pyrazolone-5 signalée plus haut. Cette dernière, en effet, est peu soluble dans l'eau et fond à 176°.

La préparation des dérivés de notre pyrazolone fait l'objet d'une demande de brevet déposée au „Bureau tchécoslovaque de brevets" à Prague.

Institut de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).

NEW BOOKS.

A. Hamsík: **Lékařská chemie.** Učebnice pro medikv a příručka pro lékaře. Díl III. Organická chemie. (Medical chemistry. A textbook for students of medicine and a manual for physicians. Part III. Organic chemistry.) Edited by the author, printed by Dr. E. Grégr and Son, Prague 1932. Pp. XI and 232. Kč 55·—.

Prof. Hamsík has added lately to his very good textbooks one of organic chemistry. The book describes as concisely as possible, but clearly and comprehensively the basic compounds and methods of organic chemistry, especially those with which medical science is concerned, and the thorough knowledge of which is a necessary condition for a successful study of advanced physiological chemistry and biochemistry. It cannot be emphasized enough, that for physicians a good knowledge of organic chemistry is indispensable today, if they are to understand the composition of organic drugs which the chemical industry manufactures in ever increasing number and diversity.

The book treats first the important aliphatic and aromatic compounds and their derivatives, the functions of organic groups and the more familiar substances of greater complexity, as far as they were not treated in other parts of the whole textbook (e. g. the bile acids are not mentioned, because they were treated in the Biochemical section, etc.). Fundamental properties and methods of preparation of all substances of practical importance are given besides their application, mode of storing them, etc. The author does not avoid mentioning even the most modern topics and refers for instance also to the new views of Haworth's school concerning the cyclic structure of simple as well as of complex carbohydrates of high molecular weight.

Where it is appropriate industrial methods are also described, their chemical principles being stated concisely and accurately. The main subjects treated in this connection are: products of distillation of naphtha, manufacture of alcohol and alcoholic beverages, products of fat, sugar, starch and the cellulose industry, explosives, artificial silk, products of distillation of coal tar, dyes, the leather industry, etc.

In a supplement the substances employed in chemical warfare are discussed, a subject at present of interest to a much wider circle of readers, methods of their preparation, their effects on the human body, their effective concentration and the means of making them harmless being mentioned. It is to be noted, of course, that these substances are not new for the most part, but known to chemists of old; for this reason they might better be treated in the systematic part of organic chemistry, which is done only with few of them (e. g. Yperite). However, the survey given has the advantage of a short and illuminating review of these substances, their effects, and the defence against them.

On the whole it may be said that the book contains very much material in a small compass avoiding, however, details which would make its study difficult and giving only such fundamental knowledge necessary for a beginner to build on when advancing in the study of organic chemistry.

As to analytical methods the student is referred to the author's laboratory guide for medical students.

The book can be well recommended also to students of science for revision of organic chemistry in preparing for the intermediate examination as a good substitute for expensive foreign books of this type. A very valuable feature of the book is that the names of compounds are given not only in Czech, but also in Latin, English, French and German, which facilitates the later study of foreign literature and the composition of papers in world languages.

A few vague statements, due certainly to the endeavour to be as concise as possible, can be easily eradicated in a future edition, e. g. that on p. 29 on the distinction of primary, secondary and tertiary nitroparaffines.

J. Frejka.

Číslo 2. vyšlo 6. března 1933.

Le numéro 2 a paru le 6 mars 1933.

INFLUENCE OF COMPLEX FORMATION ON THE ATTAINMENT OF EQUILIBRIUM IN SOME OXIDATION-REDUCTION SYSTEMS

by W. F. JAKÓB and M. R. REŽNAR.*)

In studying the oxidation-reduction equilibria in weakly acidified solutions containing sexi- and quinquevalent molybdenum we encountered especially complicated, but at the same time also interesting phenomena. The working method was based on potentiometric ti-

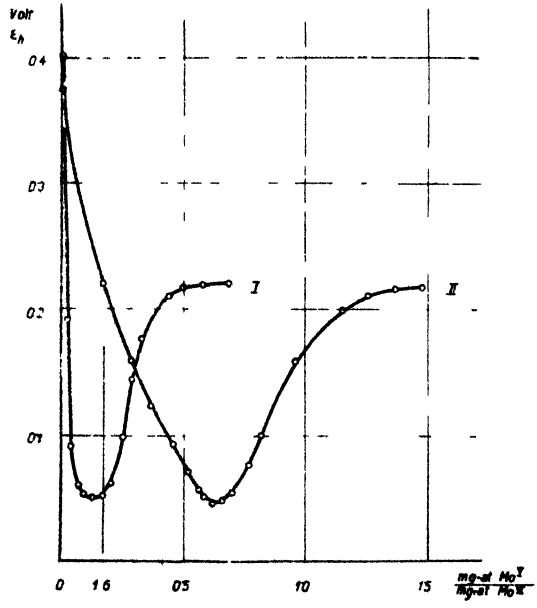


Fig. 1.

Curve I. Initial p_H of the molybdate solution about 4, 3. Colour of the solution before the minimum of potential green, after the minimum the colour changes from bright brown into blue.

Curve II. Initial p_H about 8. Colour before the minimum red-brown, changing after the minimum to blue.

---

*) Published in Polish in No. 20 of the "*Chemické Listy*" p. 461 (Vol. 26), 1932, celebrating Prof. E. Votoček's sixtieth birthday.

tration of molybdate solutions of different initial acidity with solutions of Klason's salt, $(NH_4)_2[MoOCl_5]$, neutralized as far as possible by ammonia.

Fig. 1 gives the results of two such titrations.

This complicated course of the curves may be a result of the influence of several factors, e. g.: formation of compounds between ions of the oxidizing and reducing agent, buffer action of all components on the acidity, on which the values of potentials in systems of this kind depend to a large degree, and also on the changes on the electrode itself, arising for instance through formation of non-metallic coatings. In the present paper we are interested only in the effects of formation of complexes between the components of the oxidation-reduction system.

We have had an inaccurate knowledge of the complexes containing sexi- and quinquevalent molybdenum for a very long time. Here are encountered the well known molybdenum blues. One compound of this kind, obtained accidentally by Rammelsberg,[3]) was prepared by us in a state of the highest purity as dark ruby-coloured crystals of the salt:

$$NH_4|Mo^{V}{}_2O \,.\, Mo^{VI}O_4(OH)_7|.^{4})$$

We succeeded further in isolating also from partially reduced molybdate solutions of acidities corresponding to the minimum of potentials of the curve 1 on Fig. 1, the salt:

$$(NH_4)_3H_4[Mo^{V}(Mo^{VI}O_4)_6] \,.\, 5\,H_2O.^{5})$$

The dark blue crystals of this salt give blue solutions the colour of which changes quickly, owing to hydrolysis, through green into bright brown.

The *complexes* (indifferent molecules, complex cations or anions) *containing atoms of the same element in two different oxidation stages, we call oxidation-reduction complexes.*

The aim of the experiments described below was to investigate the effect of such complexes on the attainment of oxidation-reduction equilibria in solutions containing quinque- and sexivalent molybdenum.

1. The reagents.

As reagents ammonium paramolybdate

$$[H_2(MoO)_6]H_6 \,.\, (NH_4)_5{}^{6})$$

and the oxidation-reduction complex

$$NH_4[Mo^{V}{}_2O \,.\, Mo^{VI}O_4 \,.\, (OH)_7]$$

were used.

The paramolybdate was obtained in a pure state by recrystallizing the commercial molybdate from a not too strongly ammoniacal solution.

The salt: $NH_4[Mo_2O(OH)_7MoO_4]$ has been prepared by a new, never failing method: to a solution containing 14 *grs* of commercial ammonium molybdate in 150 *ccs* of water acidified with 3 *ccs* of acetic acid (50%) a solution of 2 *grs* of hydrazine sulphate in 100 *ccs* of water was added and heated to boiling, until the evolution of nitrogen had ceased. After addition of 2 *grs* of ammonium chloride to the still hot solution, the precipitate formed was immediately filtered, and, after cooling to 40° C, two more grams of ammonium chloride added. After 48 hours the crystals separated were freed from the slime by repeated, microscopically controlled decantation with the filtered mother liquor. The entirely pure, beautifully formed, dark ruby-coloured crystals of the compound were washed in turn with 30%, 50%, 96% alcohol and finally with ether and dried in air. An analysis confirmed the composition given above in agreement with earlier determinations. MoO_3 found 85·92%, theor. 85·54%; 0·1 n. $KMnO_4$ spent 41·7 *ccs* for 1 *gr* of the salt, theor. 40·4 *ccs*.

2. Method of measurement.

The method used was based on measurement of eqilibrium potentials in oxidation-reduction systems containing sexi- and quinquevalent molybdenum in weakly acidified solutions. The amount of sexivalent molybdenum was determined by pipetting a solution of known concentration of ammonium paramolybdate. The quinquevalent molybdenum was supplied in the form of the oxidation-reduction complex. Its amount was determined mostly by weighing. The concentration of hydrogen ions was regulated by means of acetate buffers. The buffer mixture was used in molar amounts outweighing several times the molar concentrations of the components containing molybdenum, attempting thus to keep the theoretical acidity of the buffers constant as far as possible. The acidity was further controlled by means of a foil colorimeter of Lautenschläger, permitting an approximate estimation of acidity with an accuracy of 0·2 p_H. In calculations we used the theoretical acidities of the buffers. The measurements were made in a stream of carbon dioxide. Neither colorimetric nor potentiometric measurements have revealed any change of acidity caused eventually by carbon dioxide. It was ascertained also that buffer mixtures of the same acidity had no notable influence on values of

the oxidation-reduction potentials. The measurements of the potentials were made by means of a compensation arrangement with a precision rheostat and a sensitive capillary electrometer. The apparatus permitted the measurement of potential differences with an accuracy of $\pm$ 0·5 millivolt. The indifferent electrode was a smooth platinum plate with a surface of 2 sq. *cm*. Before the measurement the electrode was kept in chromic mixture for several hours, and then washed with water. Thus treated the electrode always gave reproducible results. The position of the electrode and its distance from the stirrer and the key was also kept always the same, as well as the speed

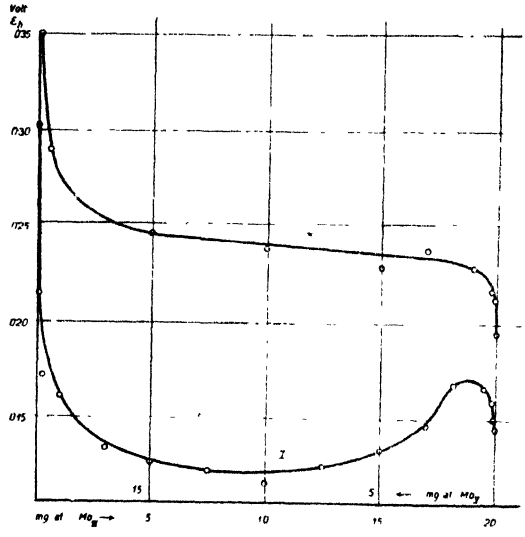


Fig. 2.

of revolution of the stirrer in different experiments. Constancy of potentials in more strongly acid solutions was attained after half an hour. In spite of this the measurement was made only after several hours. The constancy was less good in solutions having higher values of p_H.

3. Results of measurements.

a) Influence of concentration of the molybdate and the complex at constant acidity of the solutions.

In experiments of both series of measurements, the results of which are summarized in Tables I and II, the concentration of hydrogen

ions was constant. The numbers in the second column give changes in concentration of the sexivalent molybdenum from the molybdate in milligram-atoms of Mo^{VI} per litre, those of the third column the concentrations of the quinquevalent molybdenum in milligram-atoms of Mo^{V} in the complex. No regard was taken to the sexivalent molybdenum bound in the complex in making these calculations, since, owing to the great stability of the complex, the sexivalent molybdenum contained in it does not greatly influence the equilibrium state. The sum of concentrations of Mo^{VI} and Mo^{V} in individual measurements is constant.

b) Influence of acidity.

The numbers in the second column of Table III give the acidity (calculated from the composition of the buffer mixtures) in reciprocal logarithms of hydrogen ion concentrations (p_H).

4. Disscusion of results.

The experimental results contained in Tables I and II are described in the diagram of Fig. 2.

Table I.

$p_H = 5{\cdot}2$, $t = 20 \pm 2^0$ C.

No. of measurement	Mo^{VI} *mg*-atoms	Mo^{V} *mg*-atoms	ε_h volts
1.	1·999	0·001	0·302
2.	1·995	0·005	0·215
3.	1·980	0·020	0·172
4.	1·900	0·100	0·161
5.	1·700	0·300	0·134
6.	1·500	0·500	0·127
7.	1·250	0·750	0·123
8.	1·000	1·000	0·116
9.	0·750	1·250	0·125
10.	0·500	1·500	0·134
11.	0·300	1·700	0·146
12.	0·100	1·900	0·168
13.	0·050	1·950	0·166
14.	0·010	1·990	0·163
15.	0·005	1·995	0·150
16.		2·000	0·145

Table II.

$p_H = 3{\cdot}4$, $t = 20 \pm 2^0$ C.

No. of measurement	Mo^{VI} *mg*-atoms	Mo^{V} *mg*-atoms	e_h volts
1.	1·999	0·001	0·471
2.	1·990	0·010	0·350
3.	1·950	0·050	0·290
4.	1·500	0·500	0·246
5.	1·000	1·000	0·238
6.	0·500	1·500	0·228
7.	0·300	1·700	0·228
8.	0·100	1·900	0·228
9.	0·050	1·950	0·201
10.	0·005	1·995	0·212
11.		2·000	0·194

Table III.

Concentration of Mo^{VI} = concentration of Mo^{V} 1·000 *mg*-atom per litre.

$t = 20 \pm 2^0$ C.

No. of measurement	p_H	e_h volts
1.	3·23	0·268
2.	3·54	0·254
3.	3·84	0·236
4.	4·14	0·207
5.	5·04	0·134
6.	5·34	0·117
7.	5·65	0·084

Observing the course of the curve II we see that it has approximately a shape similar to a bi-logarithmic curve, characteristic for all oxidation-reduction systems obeying Nernst's law. In the beginning this curve is scarcely steeper, but in the end-part, however, less steep than would correspond to a classical bi-logarithmic curve. It must be considered, however, that, in determining the ratio of concentrations of the oxidizing and reducing agent, we do not calculate with actual concentrations of the ions taking part in the reaction determining the potential, but with concentrations of the molybdate and equivalents of the complex. The scale taken for the axis of abscis-

sae does not thus correspond with the nature of the process itself. The shape of curve I differs, on the contrary, considerably from the type of a bi-logarithmic curve, indicating that at such low acidities more complicated phenomena are taking place. In each case both curves are characterized by a rather steep slope in their initial portions. Solutions of the pure complex impart thus to the indifferent electrode relatively base potentials, the values of which at first increase rapidly in the direction of noble potentials with increasing concentration of the molybdate. It follows thus, that in our systems the anions of the oxidation-reduction complex function apparently as an active reducing agent, towards which the molybdate anions, together with the hydrogen ions, play the rôle of oxidizing agents. A considerable sensitivity of the electrode towards small additions of the molybdate to weakly acidulated solutions of the complex may even indicate a slight hydrolysis[7]) of the oxidation-reduction complex:

$$[Mo_2O(OH)_7MoO_4]' + OH' \rightleftharpoons Mo_2O_2(OH)_6 + H_2O,$$

which would lead to setting free of the ions of molybdic acid.

Assuming thus the following scheme for the reaction determining the potential:

$$x\ Oxid + z\ Acid + n\ \varepsilon = y\ Red\ (+H_2O),$$

where the symbols *Oxid* and *Red* represent respectively the anion of molybdic acid and that of the oxidation-reduction complex. We treat the anions of this complex as immediate products of reduction of the anions of the molybdic acid, without regard to its mechanism and to eventual simultaneous "equipotential" reactions, in which the ultimate dissociation products of the complex, e. g. $MoO^{\cdots}$ or $Mo^{\cdots}$ may act as reducing agents. Both these ions, if they exist at all, can occur only in minimal quantities inaccessible to measurement and calculation.

Using Nernst's equation fitting the discussed system:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot ln \frac{[Oxid]^x \cdot a_h^z}{[Red]^y} \qquad (1),$$

where the symbols [*Oxid*] and [*Red*] signify concentrations of the molybdate and the oxidation-reduction complex resp. multiplied by the corresponding activity coefficients and the symbol a_h the activity of the hydrogen ion. For variable concentrations of acid at constant concentrations of the oxidizing and reducing agents we obtain after differentiating equation (1) the relation:

$$\Delta\varepsilon = \frac{RT}{F} \cdot \frac{z}{n} \cdot \Delta ln\, a_h,$$

or by introducing common logarithms and putting for a_h the values of p_H, and for R, F and $T = 293^0$ their numerical values:

$$1\varepsilon = -0{\cdot}058\frac{z}{n}\,\Delta p_H. \qquad (2)$$

From this it would be possible to calculate the absolute value of the ratio $z:n$, and thus of the ratio of the stoichiometrical coefficients

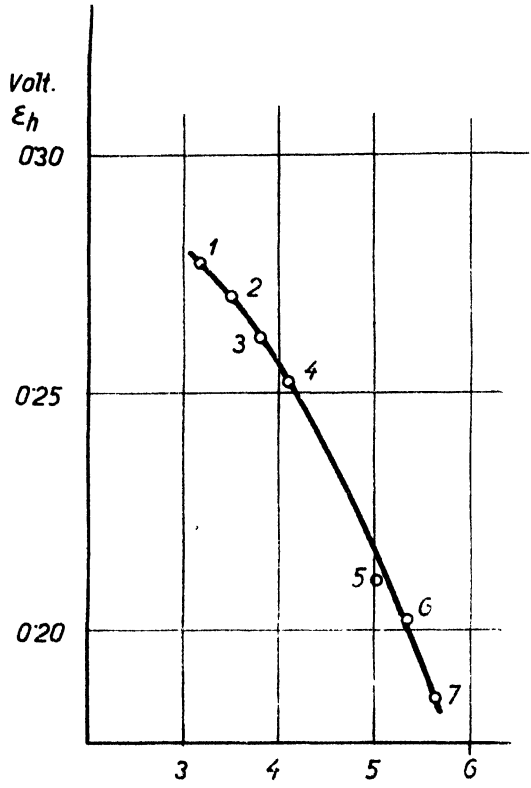


Fig. 3.

of the hydrogen ions and the electric equivalents. Equation (2) requires constancy of the ratio $z:n$, because z and n are constant in conformity with the accepted reaction scheme.

The results recorded in Table III give the relation between the values of ε_h and p_H. Examining this table we do not observe the linearity demanded by equation (2). This is seen better from the appended Fig. 3 giving the dependence of the electrode potential on

the acidity. The points 1 to 7 of the curve correspond in succession to the measurements from Table III.

The non-linear course of these points indicates an inconstancy of the ratio z to n, which can follow only from the change of concentration of the active ions of the oxidizing agent and perhaps also of the reducing agent under the influence of changes in acidity.

In order to explain the differences between the numerous molybdates and tungstates, a hypothesis was advanced in structural chemistry, according to which the structures of these salts are formulated as follows:

$X_6H_4\ [H_2\ (MoO_4)_6]$ — bimolybdates
$X_5H_5\ [H_2\ (MoO_4)_6]$ — paramolybdates
$X_4H_6\ [H_2\ (MoO_4)_6]$ — trimolybdates
$X_6H_4\ [H_2\ (Mo_2O_7)_6]$ — tetramolybdates
$X_3H_7\ [H_2\ (Mo_2O_7)_6]$ — octamolybdates

Besides this the investigation by G. Jander and W. Heukenshoven of tungstates[8]) and later on also of molybdates,[9]) by means of optical absorption, conductimetric and thermometric titration, as well as diffusion measurements, confirmed the existence of various polymeric ions in water solutions of these salts. The ionic composition of these solutions depends on their acidity. In alkaline solutions only the simple anions MoO_4'' are present. In proportion as the acidity increases the equilibrium is shifted to the more acid polymeric ions, as is shown, e. g., in following instances adduced by these authors:

$$6\ MoO_4'' + 6\ H^{\cdot} \rightleftharpoons [H_2\ (MoO_4)_6]H_4''''''$$
$$H_2(MoO_4)_6]H_4'''''' + 2\ H^{\cdot} \rightleftharpoons [H_2(MoO_4)_6]H_6'''' \quad \text{etc.}$$

From the course of the curve in Fig. 3 it is apparent that also the values of the quotient $-\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta p_H}$, which is the measure of the gradient of this curve, are not constant, but increase with falling acidity. If we explain this excessive diminution of oxidizing power by a decrease of concentration of the active ions of the oxidizing agent, we arrive at the conclusion, that these ions are the acid polymeric anions of molybdic acid, because their own concentration decreases with falling acidity. We are lead to the same conclusion also in calculating the individual values of the ratio $z:n$. For the reaction:

$$3\ MoO_4'' + 7\ H^{\cdot} + 2 \rightleftharpoons [Mo^{V}{}_2 . Mo^{VI}O_4(OH)_7]'$$

the value of this ratio should be $7:2 = 3{\cdot}5$, for the reaction, e. g.,

$$[H_2(MoO_4)_6]H_6'''' + 6\ H^{\cdot} + 4 \rightleftharpoons 2\ [Mo^{V}{}_2 . Mo^{VI}O_4(OH)_7]'$$

$z : n = 6 : 4 = 1{\cdot}5$, for the free acid, however, it falls to zero.

If we calculate any mean value of the ratio $z : n$, e. g. from the differences $\Delta \varepsilon$ and Δp_H between the measurements 4 and 7 of Table III, we obtain the number 1·41, and in the same way from the measurements 1 and 3 the number 0·82. Both these values correspond to reactions with the highly polymerized anions of molybdic acid rather than with the anion MoO_4''.

The ability of forming oxidation-reduction complexes, that is, thermodynamically interpreted, intermediate stages of oxidation, is a characteristic peculiarity of the chemistry of molybdenum compounds and is otherwise comparatively rare. The inclination, however, of the ions containing oxygen to polymerise under the influence of acids is more frequent, and it has undoubtedly in most instances an essential influence upon the stabilization of oxidation-reduction equilibria.

Institute of Inorganic Chemistry,
The Polytechnic School, Lwów (Poland).

Literature.

[1]) W. F. Jakób and W. Trzebiatowski: *Rocz. Chem.* 1929, *9*, 666.

[2]) In Klason's salt it is possible to neutralize at most two equivalents of HCl split off hydrolytically, without danger of precipitating the hydroxide $MoO(OH)_3$.

[3]) Rammelsberg: *Pogg. Ann.* 1867, *127*, 281.

[4]) W. Jakób and W. Kozłowski: *Rocz. Chem.* 1929, *9*, 667.

[5]) W. F. Jakób and W. Trzebiatowski: l. c.

[6]) See E. Ephraim, *Anorg. Chem.* 1929.

[7]) Solutions of the oxidation-reduction complex separate molybdenyl hydroxide under the influence of even weak bases.

[8]) Rosenheim: *Z. anorg. Chem.* 1916, *96*, 189. — R. Weinland: Einfuhrung in die Chemie der Komplex-Verbindungen, 1919, Stuttgart.

[9]) G. Jander and W. Heukenshoven: *Z. anorg. Chem.* 1930, *187*, 60.

[10]) G. Jander and W. Heukenshoven: *Ibid.* 1930, *194*, 383.

ÉTUDE DE L'ACIDE HIPPURHYDROXAMIQUE

par J. V. DUBSKÝ et J. TRTÍLEK.

En étudiant la formation des oximes de l'acide hippurique et de ses dérivés nous avons constaté que l'oximation s'effectue le mieux lorsqu'on fait agir, dans certaines conditions, l'hydroxylamine sur l'amide hippurique qu'on obtient aisément en faisant bouillir l'éther hippurique avec de l'ammoniaque.

En milieu hydroalcoolique il s'accomplit la réaction suivante, connue pour beaucoup d'autres amides:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix} NH_2 \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} H.OH \\ H_2.NOH \end{matrix}$$

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix} OH \\ NOH \end{matrix} + NH_4.OH.$$

Il ne se forme donc pas une amidoxime mais, avec perte d'une molécule d'ammoniac, l'oxime de l'acide, c'est-à-dire l'acide hydroxamique.

Au cours des diverses préparations de l'acide hippurhydroxamique nous avons pu observer qu'il se forme, suivant les conditions, notamment la température, deux corps différant par leur aspect et leur point de fusion, mais possédant la même composition

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix} OH \\ NOH \end{matrix}.$$

L'un fond à 140° et cristallise en fines écailles soyeuses, l'autre, à 159° et se sépare en jolies aiguilles. Leur solubilité ne diffère pas essentiellement, ils sont l'un et l'autre peu solubles dans l'eau froide, bien solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

L'un et l'autre donnent la réaction typique des acides hydroxamiques avec le chlorure ferrique; avec les sels cuivriques ils séparent, en milieu modérément alcalin, quantitativement un précipité vert volumineux, insoluble dans l'eau.

L'oxime à point de fusion plus bas se laisse transformer en oxime à point de fusion plus élevé par simple ébullition de ses solutions

aqueuses. Le refroidissement de ces dernières donne des aiguilles caractéristiques, fusibles à 159°. Une ébullition prolongée ne produit aucune altération, de même que le chauffage direct des solutions aqueuses de l'oxime à point de fusion 159°.

On est donc en présence d'un phénomène d'isomérie. Plusieurs explications sont possibles ici. Celle qui nous paraît la plus vraisemblable est d'admettre avec Meisenheimer et ses collaborateurs et Hantzsch-Werner que les groupes hydroxyles sont respectivement en positions cis ou trans, ainsi que nous le montre le schéma

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} -C-OH \\ \| \\ N-OH \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} -C-OH \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Cette supposition est surtout corroborée par la dessiccation dans le vide des deux corps, pendant laquelle ils se comportent tout à fait différemment. Le produit à point de fusion bas perd en poids, brunit et subit une décomposition, tandis que le produit à point de fusion plus élevé ne s'altère pas sensiblement dans des conditions rigoureusement identiques.

On peut en conclure que l'acide hippurhydroxamique p. de f. 141° correspond à la forme cis

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2-\begin{array}{c} C-OH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

dans laquelle le voisinage des groupes OH rend facile la perte d'eau, ce qui entraîne la destruction de la molécule. C'est la forme moins stable, c'est pourquoi elle se transforme par simple ébullition dans la forme plus stable, fusible à 159—160°, la forme trans:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2\begin{array}{c} C-OH \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Dès lors, on conçoit aisément que dans la préparation des oximes en question on obtienne surtout la forme trans, alors que l'obtention de la forme cis présente des difficultés.

Les analyses des sels de cuivre concordent chez les deux oximes, de même que leurs propriétés; il paraît donc que dans l'un et l'autre cas il se forme un même sel renfermant 1 at. de cuivre pour 1 mol. d'oxime.

Si l'on se représente les possibilités stériques pour la position des groupes NOH et OH et qu'on aille jusqu'à admettre que l'hydrogène

faisant partie du groupe imino de la chaîne soit réactif, on obtient plusieurs possibilités structurales parmi lesquelles nous considérons la suivante comme la plus vraisemblable:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.NH.CH_2.C{-}O \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad >Cu \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N{-}O \diagup \end{array}$$

La stabilité du corps et sa résistance vis-à-vis des différents réactifs militerait en faveur du cycle à 5 chaînons qu'on vient de signaler. La possibilité de la formation du composé basique

$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C(OH) - NO - Cu - OH$$

ne se laisse pas justifier; le corps perd, en effet, déjà à 100° toute son eau, dont la teneur est d'ailleurs variable suivant les conditions dans lesquelles le corps a été conservé avant la dessiccation.

Chez les sels analogues de cobalt les choses sont bien plus compliquées. Si l'on opère avec le chlorure de cobalt, on obtient divers mélanges de composés renfermant du cobalt bivalent et du cobalt trivalent, avec une proportion plus ou moins forte de chlore, et dont la couleur, rose au début, finit par devenir brune. Il s'agit là évidemment d'une oxydation de sels cobalteux en cobaltiques.

Les sels mercuriques sont jaunes et se décomposent avec le temps en prenant une couleur grise. Leur constitution n'est pas claire.

Le sel ferrique est très soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une couleur rouge intense caractéristique. Par addition d'acétate de sodium il se forme un sel basique couleur de brique, soluble dans l'excès de chlorure ferrique. Sa composition est la suivante:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.NH.CH_2.C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NO \end{array} \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{array} \end{array} > Fe{-}OH . H_2O.$$

Partie expérimentale.

Oximation de l'amide hippurique.

L'amide hippurique a été préparé en faisant bouillir l'éther hippurique avec de l'ammoniaque concentrée. Il est en aiguilles blanches, fusibles à 183° après recristallisation dans l'eau chaude.

7·1 *gr* d'amide ($^4/_{100}$ de mol. *gr*) sont dissous dans de l'alcool chaud, la solution est filtrée et mélangée à chaud avec une solution aqueuse froide de 5·52 *gr* d'hydrochlorure d'hydroxylamine ($^8/_{100}$ de mol. *gr*).

Pour neutraliser l'acide chlorhydrique, on ajoute une solution aqueuse chaude de 10·9 *gr* d'acétate de sodium ($^8/_{100}$ de mol. *gr*).

Le liquide réactionnel est filtré de nouveau, puis évaporé au bain-marie en ayant soin de ne pas dépasser 70°. Après environ 2 heures de chauffe le liquide est abandonné à la cristallisation lente. Après refroidissement, il sépare de petites écailles blanches, soyeuses, peu solubles dans l'eau, bien solubles dans l'eau ou l'alcool chauds.

Point de fusion : 140°.

Les solutions aqueuses et alcooliques donnent les réactions typiques des acides hydroxamiques: avec le chlorure ferrique une coloration rouge sang intense, avec l'acétate de cuivre un précipité vert volumineux.

L'analyse du produit et surtout de ses sels montre qu'il s'est formé l'oxime hippurique (acide hippurhydroxamique).

L'analyse a été opérée sur un produit recristallisé dans l'eau et desséché à l'air. Point de fusion 141°. Perte par dessiccation à 100°: 0·36% d'eau.

Analyse:

Substance: 8·97 *mgr*, N 1·132 *cc* (20°, 737 *mm*).
9·03 *mgr*, CO_2 18·51 *mgr*, H_2O 4·80 *mgr*.

$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C(OH) \quad NOH$ (194):

Calculé C 55·67%, H 5·15%, N 14·43%.
Trouvé C 55·98%, H 5·94%, N 14·26%.

Formation du corps isomère:

La préparation décrite ci-dessus a été répétée avec le double poids de matières premières. A la différence du premier essai l'amide a été dissoute à chaud dans de l'alcool à 70%, puis mélangée avec une solution chaude de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisée. Le liquide réactionnel a été maintenu 2 heures environ au bain-marie, puis évaporé partiellement. Il a acquis une teinte jaune. Par refroidissement, il a séparé des aiguilles brillantes différant tout à fait des écailles obtenues dans l'essai précédent. On les a essoré, lavé à l'eau froide et séché à l'air.

Leur solubilité est la même que pour le produit décrit plus haut. Les solutions donnent les réactions caractéristiques des acides hydroxamiques.

Recristallisées dans l'eau, les aiguilles fondent entre 159° et 160° en donnant un liquide limpide qui se décompose au-dessus de 170°. La dessiccation à 100° ne produit aucune perte de poids.

Analyse:

Substance: 9·08 *mgr*, *N* 1·176 *cc* (23·5°, 746 *mm*).
8·37 *mgr*, CO_2 17·23 *mgr*, H_2O 4·02 *mgr*.

$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C(OH) - NOH$ (p. m. 194):
Calculé *N* 14·43%, *C* 55·67%, *H* 5·15%.
Trouvé *N* 14·63%, *C* 56·13%, *H* 5·37%.

La composition du corps est donc la même que dans le cas précédent. Malgré l'aspect et les points de fusion différents il s'agit donc de corps de même composition, de corps isomères.

Il est assez difficile de distinguer les préparations des deux isomères. Dans nos premiers essais, nous obtenions le corps fusible à 141° à l'état d'écailles soyeuses, alors que nous avons pu saisir le corps à p. de f. 159—160° plutôt par hasard. En répétant ces essais de préparation du premier corps, qui n'avaient pourtant présenté aucune difficulté auparavant, nous obtenions toutefois le corps pyramidal fusible à 160°. Ce sont surtout les conditions de température qui jouent un rôle décisif.

Transformation des acides hippurhydroxamiques isomères.

Une solution aqueuse d'oxime fusible à 141° (écailles soyeuses) est maintenue en ébullition à reflux pendant quelques heures. A la fin, on concentre un peu la solution et on l'abandonne au refroidissement lent. Il y a séparation de cristaux aciculaires de l'isomère fusible à 160°. Lorsque l'oxime obtenue dans l'essai signalé antérieurement (p. de f. 159—160°) est maintenue en ébullition modérée, on ne peut constater aucune altération.

Dessiccation dans le vide des acides hippurhydroxamiques isomères.

L'un et l'autre corps ont été séchés dans le vide de 10—20 *mm* de mercure entre 105 et 110°. Au bout de chaque heure, les produits ont été pesés.

Écailles fusibles à 141°:

Substance: 0·1036 *gr*, perte après 1 heure 0·0200 *gr*...19·30%.
,, ,, 2 heures 0·0254 *gr*...24·51%.
,, ,, 3 ,, 0·0286 *gr*...27·60%.

Au cours de la dessiccation le corps subit une décomposition visible, il se ramollit et brunit. Pour cette raison les pertes n'ont pas pu acquérir une valeur constante.

Cristaux aciculaires fusibles à 160°:

Substance: 0·1149 *gr*, perte après 1 heure 0·0006 *gr*...0·52%.
,, ,, 2 heures 0·0016 *gr*...1·39%.
,, ,, 3 ,, 0·0060 *gr*...5·22%.

On voit qu'ici les pertes sont très faibles en comparaison de celles observées pour le premier corps. La dessiccation ne détermine pas de décomposition sensible, c'est tout au plus avant la dernière pesée que le produit montre par ci et par là une coloration rose.

Sel cuivrique de l'acide hippurhydroxamique fusible à 140°.

1 *gr* d'oxime, dissous dans de l'eau chaude, est additionné d'une solution chaude d'acétate de cuivre $N/10$. Le précipité volumineux vert est soigneusement lavé à l'eau chaude, puis séché à l'air.

Les eaux mères donnent avec l'acétate de sodium une nouvelle portion du produit.

Si la solution d'oxime est en excès, aucune trace de cuivre ne se laisse déceler dans le filtrat par les réactifs habituels, en d'autres termes, la réaction s'accomplit quantitativement. La condition nécessaire est d'opérer en milieu neutre ou faiblement alcalin; en liqueur acide, le sel cuivrique de l'acide hippurhydroxamique est aisément soluble.

Analyse:

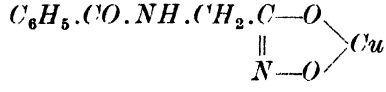
Substance: 0·1035 *gr*, perte au-dessous de 100° 0·0060 *gr* ... 5·79% d'eau.

0·1035 *gr*, CuO 0·0298 *gr* ... 23·00% de Cu.

Substance: 0·00878 *gr*, N 0·775 *cc* (23°, 743 *mm*) 9·95% de N.

$$Cu : N = 1 : 1{\cdot}956$$

ce qui concorde avec la composition d'un corps que l'on se peut figurer constitué de la manière suivante:



$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.\begin{matrix} C-O \\ \| \\ N-O \end{matrix}\!\!>\!Cu.H_2O \qquad \text{(p. m. 274)}$$

Calculé: Cu 23·20%, N 10·20%, H_2O 6·56%.
Trouvé: Cu 23·00%, N 9·95%, H_2O 5·79%.

La teneur en eau trouvée diffère de celle calculée. Il s'agit évidemment de traces d'eau qu'on n'arrive pas à expulser au-dessous de 100°.

Sel cuivrique de l'oxime fusible de 159 à 160°.

Il a été préparé dans le même but que le sel ci-dessus, c'est-à-dire en vue de corroborer nos vues sur la constitution des oximes isomères.

3·9 *gr* d'acide hippurhydroxamique p. de f. 160° sont dissous dans l'eau chaude, puis additionnés à chaud de 100 *cc* d'une solution d'acétate cuivrique *N*/2 [ce qui correspond à environ 5 *gr* de $(CH_3.CO.O)_2Cu$]. Ici encore il se forme un précipité volumineux vert. On le lave à l'eau et sèche à l'air. Comme il était difficile d'obtenir un pourcentage d'eau constant, le produit a été séché à 100° avant l'analyse.

Ni par son aspect ni par sa solubilité le sel ne diffère du sel décrit dans l'essai précédent.

Analyse:

Substance: 0·00759 *gr*, *N* 0·751 *cc* (22·5°, 738 *mm*) ... *N* 11·09%.
0·1619 *gr*, *CuO* 0·0505 *gr* ... *Cu* 24·89%.

$$Cu : N = 1 : 2{\cdot}023$$

ce qui concorde avec la composition d'un sel

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C{=}O \atop \| \qquad Cu \atop C{=}O \quad \text{(p. m. 256)}$$

Calculé: *Cu* 24·87%, *N* 10·95%.
Trouvé: *Cu* 24·89%, *N* 11·09%.

Sel cobalteux de l'acide hippurhydroxamique.

A 1 *gr* d'oxime p. de f. 140° (cis) dissous dans de l'eau chaude on ajoute d'abord 0·65 *gr* d'acétate de sodium ($^1/_{200}$ de mol. *gr*), puis goutte à goutte une solution de 4·76 *gr* de chlorure cobalteux hexahydraté ($^2/_{100}$ de mol. *gr*) dans 20 *cc* d'eau et 20 *cc* d'ammoniaque 2 *n*. Il se produit un précipité rose qui devient brun pendant l'essorage, à ce qu'il paraît par suite de l'oxydation. Il renferme 6·55% d'eau, 17·14% de cobalt (ce qui correspond au poids moléculaire de 344), et 10·62% d'azote (poids mol. 131·8). Le rapport *Co* : *N* = 1 : 2·6 montre qu'on est en présence d'un mélange qui paraît contenir du cobalt bivalent et du cobalt trivalent.

On peut en outre isoler des corps renfermant un pourcentage considérable de chlore. Leur constitution est certainement fort compliquée.

Sel mercurique de l'acide hippurhydroxamique.

Une solution aqueuse chaude de 4 *gr* d'oxime p. de f. 159° (trans) est versée par gouttes dans un excès d'azotate mercurique *N*/2. Pour

neutraliser l'azotate, on ajoute 3·98 *gr* d'acétate de sodium en solution aqueuse chaude. On obtient un précipité jaune volumineux qu'on chauffe au bain-marie pendant quelque temps, essore et lave à l'eau chaude.

Séché à l'air, il se convertit en une matière brune qui donne une poudre jaune par broyage. Sous l'action de la chaleur le produit acquiert une couleur orangée, par refroidissement il redevient jaune.

Analyse:

Substance: 0·00929 *gr*, *N* 0·392 *cc* (23°, 737 *mm*) *N* 4·62%.
0·2248 *gr*. perte à 100° 0·0125 *gr*. . . H_2O 5·56%.
0·1582 *gr*. *HgCl* 0·1158 *gr*. *Hg* 62·19%.

$$Hg : N = 1 : 1{\cdot}06.$$

$$\left| C_6H_5.CO.NH.CH_2.C \begin{matrix} O \\ NO \end{matrix} \right| Hg^{I}{}_2 . 3\,H_2O :$$

Calculé *N* 4·31%, *Hg* 62·28%, H_2O 8·38%.
Trouvé *N* 4·62%, *Hg* 62·19%, H_2O 5·56%.

Le pourcentage d'eau répond à 2 mol. de H_2O, la troisième molécule ne peut pas être chassée aux températures ne dépassant pas 100°. Le produit se prête mal à l'étude, il se décompose pendant la conservation en devenant gris par le mercure mis en liberté.

Sel ferrique de l'acide hippurhydroxamique.

Les solutions de l'acide donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge cerise intense. L'addition de quelques gouttes d'acétate de sodium donne immédiatement naissance à un précipité rouge brique, soluble dans l'excès de chlorure ferrique. Le produit est insoluble dans l'eau, dans l'eau bouillante il noircit avec décomposition.

0·6 *gr* soit environ $^3/_{1000}$ de mol. *gr* d'acide hippurhydroxamique ont été dissous dans de l'eau chaude, puis additionnés d'une solution de 0·27 *gr* de $FeCl_3 . 6\,H_2O$ ($^1/_{1000}$ de mol. *gr*). Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acétate de sodium, on obtient un précipité qu'on lave à l'eau et sèche à l'air.

Analyse:

Substance: 0·0698 *gr*, perte jusqu'à 100° 0·0046 *gr*, H_2O 4·16%.
0·0698 *gr*, Fe_2O_3 0·0115 *gr*, *Fe* 11·52%.
5·76 *mgr*, *N* 0·610 *cc* (20°, 735 *mm*), *N* 11·93%.

$$Fe : N = 1 : 4{\cdot}13.$$

Pour un sel basique

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NO\end{matrix} \\ C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}\!\!>\!Fe—OH.H_2O:$$

Calculé Fe 11·71%, N 11·74%, H_2O 3·77%.
Trouvé Fe 11·52%, N 11·93%, H_2O 4·16%.

Reçu en décembre 1932.

Institut de Chimie analytique
de la Faculté des Sciences à l'Université Masaryk Brno
(Tchécoslovaquie).

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXI. — A NEW TEST FOR PROTEINS IN THE PRESENCE OF COBALT SALTS IN AMMONIACAL SOLUTIONS OF AMMONIUM CHLORIDE.

By R. BRDIČKA.

When studying the reduction of the compounds of trivalent cobalt at the dropping mercury kathode in solutions of cobaltammines, the

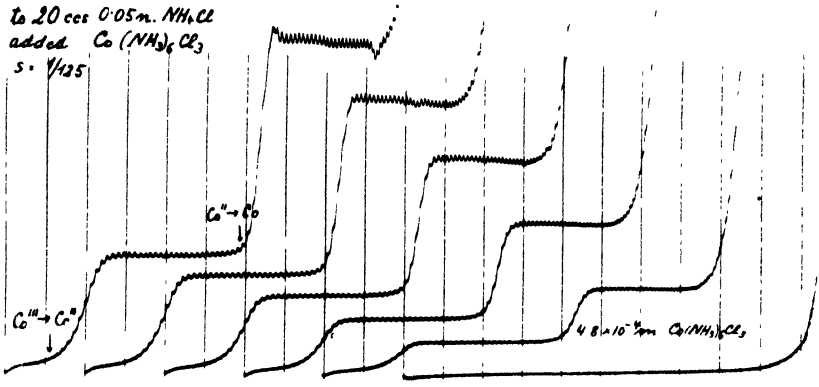


Fig. 1.

$5 \times 10^{-2}\,n\ NH_4Cl$ in $4{\cdot}8 \times 10^{-4}\,m$ - $2 \times 10^{-3}\,m\ Co(NH_3)_6Cl_3$.

author has observed a remarkable and rather unexpected phenomenon on the current-voltage curve effected by the presence of proteins. This effect has been submitted to an exhaustive experimental investigation.

The hexammine-cobaltic chloride — chosen for this research because of its comparative stability — exhibits on the current-voltage curve two reduction stages, the first of them being due to the reduction of trivalent cobalt to cobaltous ions, whereas the second one corresponds to the discharge of cobaltous ions at the surface of the mercury kathode. The ratio of diffusion currents due to these two reactions is exactly 1:2, just as required by theory since the amount of electricity consumed in the second reduction stage is twice as great as that necessary for the first one. (Fig. 1.)

Such a simple shape of the current-voltage curve is observed only in the case, when the hexammine-cobaltic chloride is dissolved in ammonium chloride solution. When, however, a solution of alkali chlorides is used as "indifferent" solvent then under certain conditions there appears on the current-voltage curve one more reduction stage at a voltage which is by 0·2 volt lower than that of the second reduction stage. This third type of reduction should also correspond to the discharge of cobaltous ions which are present under these conditions to a certain degree in a more easily reducible form. It has been proved in many instances that there is no perfect mobile equilibrium between different complexes with central ions of the same valency.[1][2]) This last question, however, will be dealt with in a special investigation, and does not immediately concern the present problem.

The fact that cobaltous ions can be reduced according to their complexity, at two different potentials is worth mentioning here, because the same phenomenon is observed when using solutions of proteins, and, further, those of cystine. It is met with in those instances when cobaltous ion with its sphere of coordination filled with "electroneutral molecules" — reacts to form an ion with acid radicals bound coordinatively[2]),[3]) (e. g. $(Co(H_2O)_5OH)^{\cdot}$, $CoCl_4''''$, $Co(CNS)_4''$, $Co(CN)_6'''$ etc.).

In a buffer solution of 0·1 *n* ammonium chloride in 0·1 norm. ammonia the increase of the current on the polarographic curve corresponding to the deposition of cobalt — in contradistinction to the same part of the curve in aqueous cobaltous chloride solutions where it has an irreversible character[3]) — becomes more steep in accord with the exponential formula derived for the reversible deposition of a bivalent kation. The curve in this case exhibits also a prominent maximum of the current which indicates an increased adsorption of cobaltous ions at the kathode surface.

Because the maxima of the current complicate the shape of the polarographic curve when it is applied in quantitative estimation of the reducible substances, these maxima are suppressed in polarographic practice by the addition of surface active substances. For suppressing the maximum of cobalt deposition the author has tried the addition of blood serum, the great surface activity of the latter being known from other investigations in this Institute.[4])

Indeed, on this addition the maximum of the cobalt deposition current entirely vanishes, but there are brought into existence two new waves characteristic for proteins, which, however, never appear in solutions of blood serum alone. (Fig. 2.)

It is known that polarographic curve of serum exhibits only one small reduction wave situated near to the deposition potential of the alkali ions.[5]) The nature of this reduction wave has not been firmly established, it was proved, however, that it is probably connected with the presence of proteins. J. Heyrovský and J. Babička[6]), in a detailed investigation, have shown that this wave increases with increasing ammonium chloride content until this content reaches a certain value, where further additions of ammonium chloride have no effect.

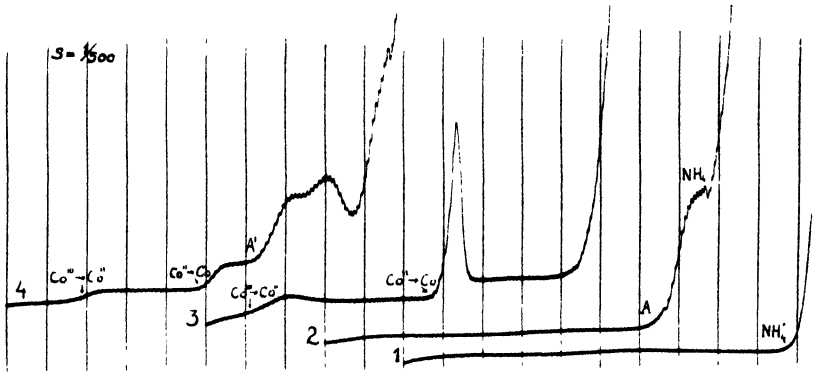


Fig. 2.

Curve: 1. 10^{-1} n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3.
2. 10^{-1} n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3 in 400 × dil. human serum (A).
3. 3×10^{-3} n $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 10^{-1} n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3.
4. 3×10^{-3} n $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 10^{-1} n NH_3Cl in 10^{-1} n NH_3 in 400 × dil. human serum (A').

On the other hand when serum is added to a sufficiently strong solution of ammonium chloride the wave increases approximately in direct proportion to the amount of serum present. The same relations were found also with proteins from other sources. According to Heyrovský and Babička this wave is due not to the reduction of the protein, but to the catalytically induced deposition of hydrogen from $NH_4^{\cdot}$-ions, which they regard as a complex of hydrions.

The height of the protein wave in the instance investigated by Heyrovský and Babička is determined by two components in solution. The above mentioned polarographic test for proteins with a cobaltammine is, however, a much more complicated phenomenon, since — as it will be shown below — it depends on four constituents of the solution each of them influencing the shape, the magnitude and the position of two characteristic waves.

Experimental part.

The usual polarographic arrangement was employed, and the current-voltage curves were recorded by means of a mirror galvanometer (Hartmann-Braun) with a sensitivity of $1 \cdot 2 \times 10^{-9}$ amp./*mm* and a half period of swing of 4·53 sec. A 4-volt accumulator was employed throughout.

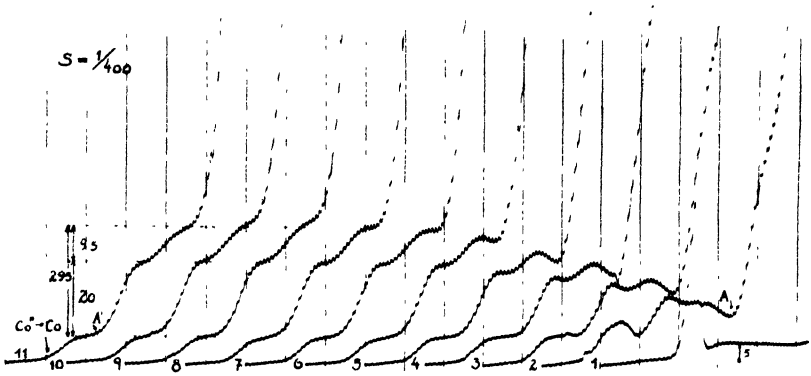


Fig. 3.

2×10^{-3} *n* $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3 in $6 \cdot 1 \times 10^{-2}$ — — 2·4 *g*/liter "Blood Albumen". (Each curve starts from — 0·8 volts.)

Careful attention was paid to the investigation of the exact relationships between the height of the new "protein waves" and the concentration of single components in the solution. Therefore the titration arrangement described by J. Heyrovský and N. V. Emelianová[7]) was used throughout the work. The solution in the burette was always of the same composition as that in electrolysis cell, except one component, the concentration of which in the solution to be electrolysed was calculated from dilution.

Protein used in this investigation was "Albumin aus Blut" supplied by the firm Dr. Fraenkel and Dr. Landau. Solutions were prepared by dissolving 5 *gr* of this protein in 100 *cc* of water or of physiological solution of sodium chloride. The resulting solution was filtered through a cotton wool plug to remove the undissolved residue. In preliminary experiments this residue was not taken into consideration and the concentration of protein was expressed in grams per litre of solution.

The following results were obtained:

The dependence on the protein content. In solutions of 2×10^{-3} *n* hexammine-cobaltic chloride in 0·1 *n* ammonium chloride and 0·1 *n* ammonia the concentration of protein varied from $6 \cdot 1 \times 10^{-2}$ to

5·8 *g*/litre. The height of both waves caused by protein increases with the concentration of protein. This increase is not linear, but can be represented by a curve giving a limiting value. The limiting value is attained in this case when the concentration of protein is about 0·8—1·0 *g*/*l*. (Fig. 3.)

The ratio of the height of the "protein waves" is 2:1 and the sum of their heights is 118 ± 2 *mms* at a galvanometer sensitivity 100 times reduced from the full value (i. e. at $1{\cdot}2 \times 10^{-7}$ amp./*mm*), whereas the diffusion wave of cobalt deposition in $2 \times 10^{-3} n\ Co(NH_3)_6\ Cl_3$ solution has a height of $20 + 1$ *mm* and, including the first reduction stage, 30 ± 2 *mm*. At concentrations of hexammine-cobaltic chloride lowerthan $5 \times 10^{-4} n$ the second protein wave does not appear at all, only the first wave increasing with concentration of protein in the manner described above. This first wave reaches its limiting value of 15 *mm* in $3 \times 10^{-4} n$ solution of the hexammine-cobaltic chloride at 1/100 of the original galvanometer sensitivity when the concentration of protein is between 0·4 and 0·5 *g*/*l*. The diffusion wave of cobalt deposition is in this case 3 *mms*, which corresponds exactly to this concentration of cobalt.

When the concentration of hexammine-cobaltic chloride is increased above $3 \times 10^{-3}\ n$ the ratio of "protein waves" approaches 1:1; their dependence on the concentration of protein remaining, however, unchanged.

At first, all these experiments were carried out in hydrogen atmosphere in order to avoid complications due to the reduction of oxygen from air. Since, however, the reduction waves of oxygen occur at much lower voltages than the waves due to protein, and also since it was possible to employ low galvanometer sensitivities at which the reduction waves of oxygen are vanishingly small, further work was carried out with solutions containing air, which greatly simplified the experimental procedure.

On measuring the kathodic potentials from polarographic curves it was established that protein additions displace the deposition potential of cobalt by ca. 0·2 volt towards a more positive value, so that in the presence of oxygen the reduction wave of hydrogen peroxide coincides with the diffusion wave of cobalt deposition, which therefore appears higher.

The cobalt deposition potential is very sensitive towards small traces of the added protein and the gradual displacement of this potential towards more positive values can be observed only when protein is added in high dilution.

Further the use of a cobaltous salt solution instead of a cobalt-ammine was tried. In order to prevent any oxidation of cobaltous ions in ammoniacal solutions of ammonium chloride by atmospheric oxygen the solutions were prepared by mixing solutions of cobaltous chloride in ammonium chloride with ammonia in an atmosphere of hydrogen. When using the mixture of 0·1 n ammonium chloride in 0·1 n ammonia it is not possible to prepare a solution with a greater concentration of cobaltous chloride than $3 \times 10^{-3} n$, since otherwise the precipitation of cobaltous hydroxide takes place. It has to be noted that these solutions can be prepared only by mixing ammonia with a solution

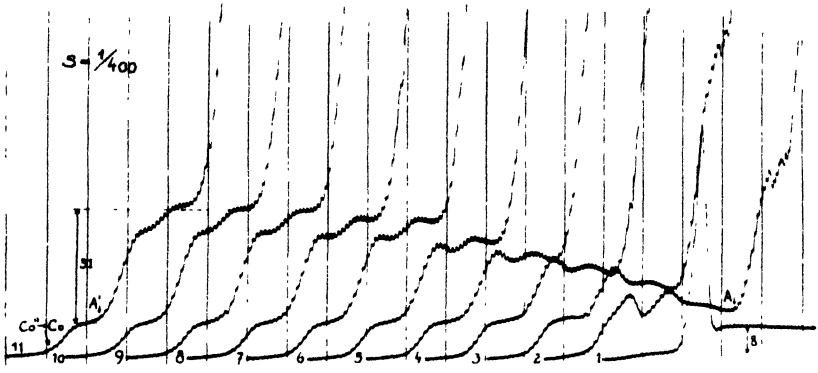


Fig. 4.

$2 \times 10^{-3} n$ $CoCl_2$ in $10^{-1} n$ NH_4Cl in $10^{-1} n$ NH_3 in $6{\cdot}1 \times 10^{-2}$ - 2·4 g/l "Blood Albumen". (Each curve starts from — 0·8 volts.)

of cobaltous chloride in ammonium chloride. (When aqueous cobaltous chloride solution is added to a solution of ammonium chloride in ammonia the hydroxide precipitation occurs even below the concentration of cobaltous salt given above.)

The solutions thus prepared were studied by means of the polarograph as before and results were obtained as to the effect of protein on the current-voltage curve similar to those solutions containing the hexammine-cobaltic chloride which were described already. In a solution of $2 \times 10^{-3} n$ $CoCl_2$ in 0·1 n NH_4Cl in 0·1 n NH_3 the dependence of both "protein waves" — which likewise appear here — on the concentration of protein can be expressed by the same curve which approaches the limiting value at the same concentration (viz. 1 g/l) of protein. The effect of protein was studied here within the range of $3{\cdot}1 \times 10^{-2}$ to 5·8 g/l. (Fig. 4.)

The sum of the heights of both "protein waves" is in this case somewhat greater than in the presence of cobaltammine and equals $124 \pm 3 mm$, while the diffusion wave of cobalt deposition has increased in the same proportion to 32 ± 2 *mm* which may be due to its greater diffusion velocity. At concentrations lower than $5 \times 10^{-4} n$ of $CoCl_2$ only the first "protein wave" appears on the polarogram. Protein additions in this instance also produce the displacement of cobalt deposition potential towards more positive values, and, when working with solutions saturated with air, the diffusion current of cobalt deposition is superposed on the peroxide reduction current. Thus, a perfect analogy exists between the effects of bivalent and trivalent cobalt ions.

The approximate equality of the limiting values of both protein waves is, however, only an accidental fact, and it cannot be attributed to the equal normality of the cobalt salt solutions, viz. $2 \times 10^{-3} n\ CoCl_2$ and $2 \times 10^{-3} n\ Co(NH_3)_6Cl_3$. One could rather expect that equal heights of protein waves would be attained in solutions containing equal amounts of cobalt atoms, e. g. in $3 \times 10^{-3} n\ Co(NH_3)_6Cl_3$ and in $2 \times 10^{-3} n\ CoCl_2$. However in this case the height of "protein wave" was found to be 160 ± 3 *mm* for the solution of cobaltammine and 124 ± 3 *mm* for the cobaltous chloride solution. This discrepancy can be explained by the fact that, on electroreduction of the hexammine-cobaltic ion, ammonia molecules are set free at the kathode surface and, as it will be shown below, ammonia has a considerable influence on the increase of "protein waves". When, however, in solutions of equal atomic concentration of cobalt the content of ammonia is increased, then the amount of ammonia molecules set free on the reduction of hexammine-cobaltic chloride becomes negligible in comparison with the amount of ammonia added, and the height of "protein waves" approaches to the same limiting value for both cases i. e. for $CoCl_2$ and for $Co(NH_3)_6\ Cl_3$. Thus in solutions of

a) $3 \times 10^{-3} n\ Co(NH_3)_6Cl_3$ in $1 n\ NH_3$ in $1 n\ NH_4Cl$

and *b)* $2 \times 10^{-3} n\ CoCl_2$ in $1 n\ NH_3$ in $1 n\ NH_4Cl$,

both containing 0·8 *g/l* of protein, the same height of "protein waves" ($= 480 \pm 5$ *mm* at 1/100 of the full sensitivity of galvanometer) was observed.

The dependence on the concentration of cobalt. In a further series of experiments solutions with varying contents of cobalt salt and constant concentration of ammonium chloride (0·1*n*) ammonia (0·1*n*) and protein (0·25 *g/l* — 6·5 *g/l*) were investigated. The concentra-

tion of cobalt salt varied between $7 \times 10^{-5} n$ and $2 \times 10^{-3} n$ for $CoCl_2$ and between 3×10^{-4} and $6 \times 10^{-3} n$ for $Co(NH_3)_6Cl_3$. Within these limits the "protein waves" increase with increasing concentration of cobalt salt. When the concentration of protein is at least just as high as is required for the attainment of the limiting value of the "protein wave" (1 g/l), the dependence of this wave on the concentration of cobalt ions is a linear one. (Fig. 5.) At lower concentrations of protein, this dependence can be represented by a curve approaching a limiting value.

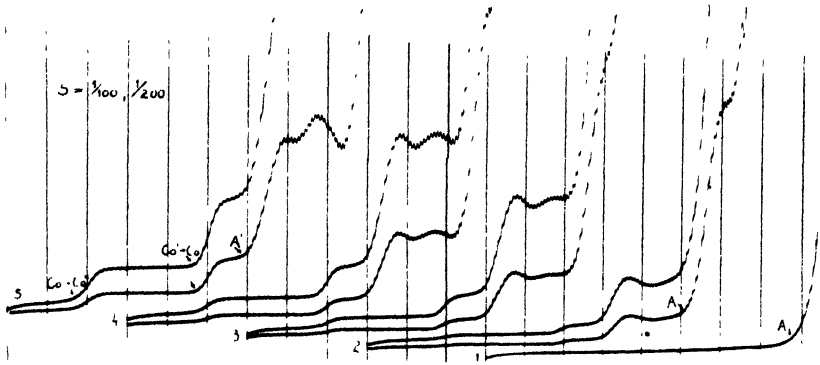


Fig. 5.

$10^{-1} n$ NH_4Cl in $10^{-1} n$ NH_3 in 0·25 g/l "Blood Albumen" in $3{\cdot}6 \times 10^{-4} n$ – $1{\cdot}7 \times 10^{-3} n$ $Co(NH_3)_6Cl_3$.

Dependence on the concentration of ammonium ions. The rôle of ammonium ion is very interesting. In order to get the characteristic "protein waves" in the presence of cobalt — the ammonium ion cannot be replaced by any other ion.

At a constant concentration of protein (0·25 g/l), in 0·1 n ammonia and $3 \times 10^{-3} n$ $Co(NH_3)_6Cl_3$ solution the height of "protein waves" is directly proportional to the concentration of ammonium chloride which was varied from $4{\cdot}8 \times 10^{-3} n$ to $3{\cdot}5 \times 10^{-2} n$. (Fig. 6.) Since 0·1 n ammonia solution has by itself $1{\cdot}58 \times 10^{-3}$ normal concentration of $NH_4^{\cdot}$-ions, it can be easily understood why typical "protein waves" are found also with ammonia solutions in the complete absence of ammonium chloride. Without knowing the dissociation constant of ammonia we can easily obtain the concentration of ammonium ions in an aqueous solution of ammonia, by extrapolating the curve for the dependence of "protein waves" on the concentration of NH_4Cl in a given solution of ammonia towards zero concentration of ammonium chloride.

Such an extrapolation gives, for example, in 0·1 n ammonia solution $(NH_4^{\cdot}) = 1{\cdot}62 \times 10^{-3}$, which value is in excellent agreement with that calculated from the dissociation constant. At protein concentrations higher than 0·25 g/l the "protein waves" have a somewhat deformed shape owing to the occurrence of a flat maximum of the current.

The linear relationship between the height of "protein waves" and the concentration of ammonium chloride ceases to be valid at high concentrations of NH_4-ions and can be represented by a curve tending to a limit.

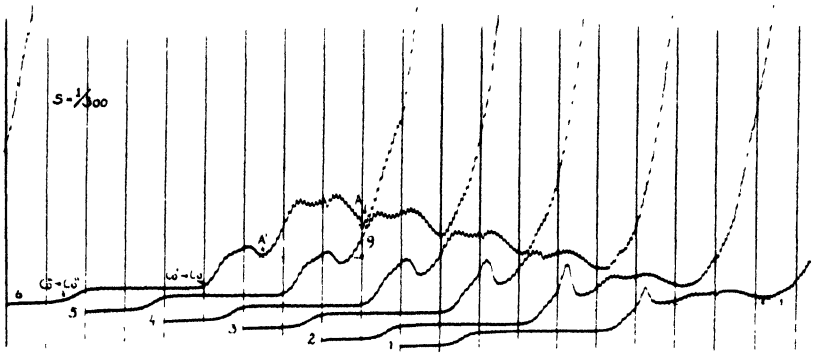


Fig. 6.

$3 \times 10^{-3}\,n\ Co(NH_3)_6Cl_3$ in $10^{-1}\,n\ NH_3$ in 0·2 g/l "Blood Albumen". in $4{\cdot}8 \times 10^{-3}\,n - 2 \times 10^{-2}\,n\ NH_4Cl$.

Similar experiments with cobaltous chloride could not be performed, because it was not possible to prepare such solutions of a reasonable concentration in ammonia, ammonium chloride being added only afterwards. It was found, however, that analogous phenomena occur when adding ammonium chloride to a solution containing initially $2 \times 10^{-3}\,n$ $CoCl_2$, $5 \times 10^{-2}\,n\ NH_3$, $5 \times 10^{-2}\,n\ NH_4Cl$ and 2·5 g/l of protein. In the absence of ammonium ions the "protein waves" do not appear at all. This circumstance cannot be ascribed to the simultaneous precipitation of protein which under these conditions takes place, as the "protein waves" are produced again by the addition of ammonium ions.

The dependence on the concentration of ammonia. Cobaltammine solutions are not suitable for a study of this dependence which cannot be thus properly interpreted. NH_3-molecules are set free at the kathode surface during the reduction stage of hexamminecobaltic ion and for this reason the exact concentration of ammonia at the kathode surface cannot be determined.

Therefore the experiments were carried out mainly with cobaltous chloride solutions. It was found, that in the presence of ammonium chloride alone the current intensity increases at the voltage of the cobalt deposition, the resulting polarographic curve having a somewhat unusual shape (Fig. 7). The "protein wave" is superposed over the diffusion wave of cobalt deposition in such a way that the height of the latter cannot be discerned, the curve exhibiting a diffuse maximum. On adding ammonia in approximately the same amount as that of ammonium chloride already present in the solution the curve attains

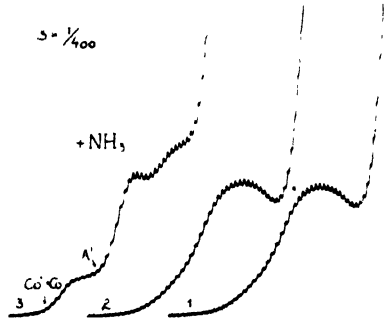


Fig. 7.

10^{-3} n $CoCl_2$ in 10^{-1} n NH_4Cl in 0·61 — 1·2 g/l "Blood Albumen" (3) NH_3 added.

the familiar characteristic shape with two separate "protein waves" and the wave of cobalt deposition displaced towards more positive potentials (Fig. 7 curve 3). On further additions of ammonia cobaltous hydroxide does not form as it was the case in the absence of protein, but protein waves increase until their limiting value is finally reached. One may suppose that ammonia is being neutralized in this instance with protein. The height of the "protein waves" thus produced is simultaneously a function of the ammonia concentration.

When using cobaltammine instead of cobaltous chloride analogous phenomena are observed, except that in the absence of ammonia in solution the three above mentionned waves do not overlap — as was to be expected.

The influence of all these constituents of some solutions investigated is represented on the diagram Fig. 8.

Tests with other proteins. Plant proteins were tried first.

Extracts of 1—2 *g* of rye flour in 100 *cc* of water or 0·1 *n* NH_4Cl solution were prepared.

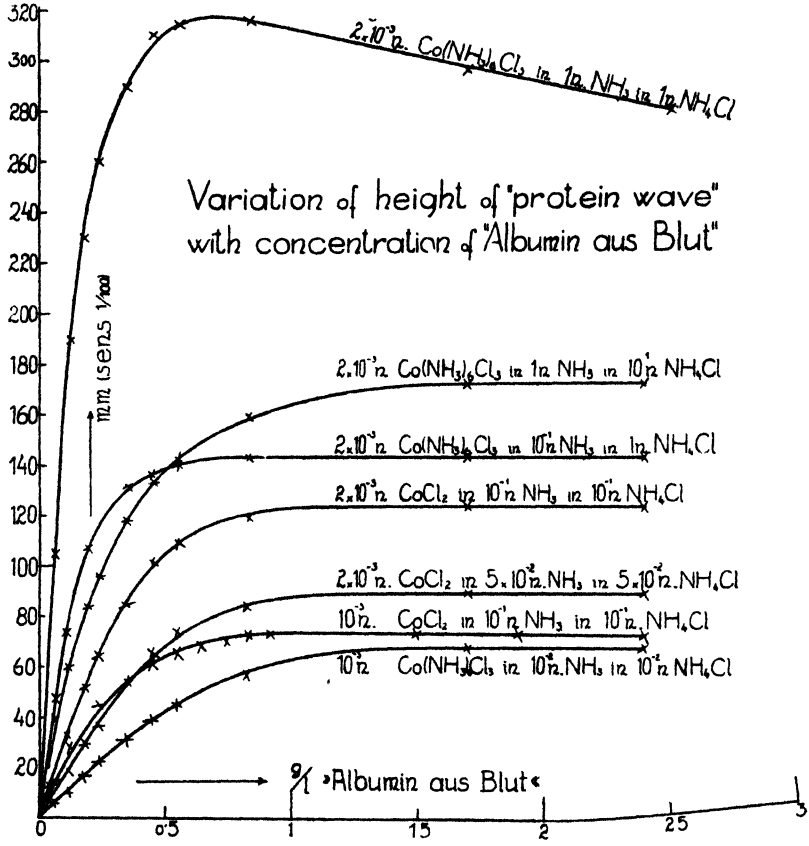


Fig. 8.

The clear solution was separated from the pasty substance which settled down, and added to mixtures of ammonium chloride, ammonia and cobaltous chloride or hexammine-cobaltic chloride.

Qualitatively no difference was found in the behaviour of this solution as compared with that of the blood protein. On repeated extraction of the pasty substance, the resulting solution failed to show the effect. This may be explained by assuming that those constituents of rye flour responsible for the characteristic "protein waves" were removed completely by the first extraction.

Similar experiments were performed with other proteins and both "protein waves" were found in the albumin, globulin and euglobulin fractions of human serum, in solutions of white of egg, in whey, in some varieties of wine-vinegar, in insulin, in beer, in some natural wines, and in an aqueous extract of sheeps' wool. On the other hand no effect was produced by gelatine, fermented vinegars, and aqueous extracts of pure silk. The polarographic test for proteins found by J. Heyrovský and J. Babička (l. c.) in solutions of ammonium chloride was tried simultaneously with our test, and has given concordant results.

Two facts seem to be worthy of notice in these experiments. First, that the aqueous extract of sheeps' wool, which is practically insoluble in water, produces an effect equivalent to the effect of a solution containing 0·1 *g/l* of blood protein. Secondly, that silk and gelatine which are also proteins, do not produce any effect on the polarographic curve. The positive test with wool and the negative test with gelatine was also observed by J. Heyrovský and J. Babička in their study (l. c.).

The influence of temperature. Further knowledge was obtained on investigating the influence of temperature on the "protein waves". The measurements were carried out in a thermostat at 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° and 90° C. The increase of temperature produced only a moderate increase of the "protein waves" which was concordant with the increase of the cobalt deposition current effected by a more rapid diffusion at higher temperatures.

At higher temperatures the shape of the "protein waves" is somewhat altered: the transition from the first to the second wave disappears gradually, the first wave growing at the expense of the second one.

In these experiments our attention was directed towards the changes occurring in the solution owing to the coagulation of proteins at higher temperatures.

It is well known that the temperature of coagulation of a protein is lowest at the iso-electric point. In this instance proteins coagulate completely. In solutions either more acid or more alkaline than corresponds to the iso-electric point — acid-albumin — and alkali-albumin ions respectively are formed which are comparatively stable and can be held in solution even at its boiling point. When the solution containing 0·5 per cent of blood protein was coagulated in such conditions by boiling, no change in the polarographic curve was observed, although the liquid became strongly turbid. However, on

coagulating by boiling the protein dissolved in a *neutral* ammonium chloride solution — in which case it was possible to separate a clear solution from the precipitate — the filtrate gave qualitatively the same polarographic curve which, however, was about two times lower than that obtained before coagulation.

These experiments suggest, that the described effect is not produced by the total amount of protein present in the solution, but that it can be ascribed rather to the action of some portion or constituent of this complex colloid system which resists coagulation.

In order to obtain a more exact decision as to this side of the problem, the following experiment has been carried out. A solution of the white of egg was held for 10 minutes in a thin-walled test tube dipped in boiling water. On cooling the liquid was squeezed out through a piece of coarsely textured linen and 15 *gr* of the remaining gruel-like matter was extracted by 100 *ccs* of cold water. The clear filtered extracts were added to a solution of 0·1 n NH_4Cl in 0·1 n NH_3 in 10^{-3} n cobaltous chloride (or in $1{\cdot}5 \times 10^{-3}$ n hexammine-cobaltic chloride. It was found that the extracts, even when diluted several hundred times still produced "protein waves" of considerable height, although the amount of protein present in this case must have been undoubtedly less than the amount of blood protein giving the same effect on the polarographic curve. A portion of the extract was then mixed with an equal volume of $n/25$ acetic acid to which a drop of saturated ammonium sulphate solution had been added. A test tube with the resulting solution was dipped into boiling water and held at this temperature for 1 hour. Such a procedure is usually employed for quantitative precipitation and estimation of proteins. A clearly visible turbidity appeared in the solution after this treatment and the precipitate could be very easily separated by means of a centrifuge. On polarographic investigation practically no difference was found between the effect of the extract thus treated and that of the initial, untreated extract, when in the same dilution. For certainty the effect of both extracts was compared, in varying dilutions, in solutions of cobaltous chloride, of hexammine-cobaltic chloride and finally in solutions of ammonium chloride alone. In all these experiments no difference could be observed between the treated and the untreated extracts. Fig. 9.

After such a coagulation of protein the solution can contain only the simpler products of proteins — e. g. albumoses and peptones, or possibly constituents resulting from a more radical decomposition of the protein — and these products may be responsible for the polaro-

graphic effect. When a solution contains a considerable amount of proteins, then on coagulation some portion of these more simple products is co-precipitated owing to adsorption, and in such instances the polarographic effect is decreased.

For identification or at least for an approximate determination of the nature of the protein constituent which causes the observed phenomena — a systematic investigation of individual amino-acids which are the ultimate constituents of proteins was undertaken. For

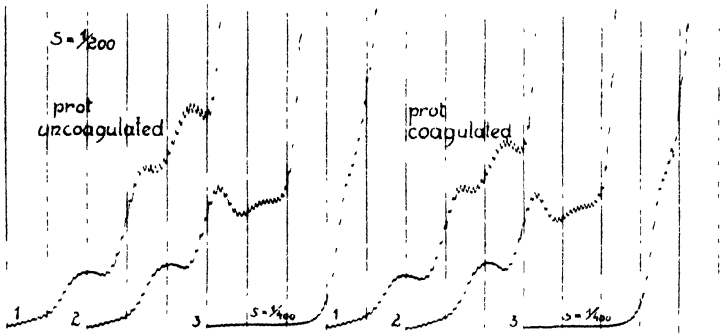


Fig. 9.

1. 1.5 × 10⁻⁴ n $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 10⁻¹ n NH_4Cl in 10⁻¹ n NH_3 in 67 × dil. extract from coagul. egg-albumen.
2. 10^{-3} n $CoCl_2$ in 10⁻¹ n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3 in 67 × dil. extract from coagul. egg-albumen.
3. 10⁻¹ n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3.

this purpose the same solutions have been prepared as before, but instead of adding protein, additions of glycocol, asparagine, creatine, creatinine, arginine, leucine, and tyrosine were tried in a 5×10^{-4} mol. concentration. None of the amino-acids named was able to produce the characteristic effect on the polarographic curve.

However, a new astonishingly pronounced effect was observed in the presence of cystine (disulfide of α-amino β-thiopropionic acid) in solutions of cobaltous chloride, ammonium chloride and ammonia. A clearly developed wave appeared on the polarographic curve precisely at the same voltage at which the second protein wave was observed. This wave had the characteristic diffuse maximum, which was found under certain conditions also with proteins.

Even in the first experiment with cystine we met with a striking phenomenon, viz. that the height of this wave was far in excess (namely

500 times) of what would be expected, should this wave correspond to a reduction of cystine only. At a concentration of $2{\cdot}4 \times 10^{-6} m$ of cystine per litre in a solution of $2 \times 10^{-3} n\ CoCl_2$, $10^{-1} n\ NH_4Cl$ and $10^{-1} n\ NH_3$ the height of this wave, expressed in terms of the full galvanometer sensitivity was 2600 *mm*.

The concentration of 2×10^{-6} *m*/litre represents the lowest limit for polarographic detection of reducible substances and produces only a small wave several *mms* high at the full sensitivity of the galvanometer.

The enormous effect of cystine can be explained only as a catalysis of the hydrogen deposition. For this reaction a simultaneous presence of cobalt salts in solution is necessary, because in solutions of cystine alone (i. e. in the absence of cobalt) no effect whatsoever is observed. A detailed description of this phenomenon as well as a theoretical explanation of the mechanism of this catalysis will be given in a subsequent paper. However, it is worth mentioning here, how the polarographic effect of cystine and that of proteins could be correlated.

Cystine is a constituent of practically all proteins and those proteins in which this constituent is absent are comparatively rare. To the latter group belong protamines, colagen (gelatine), proteins of silk and similar ones. It is remarkable that just these proteins (gelatine and the extract of silk) do not show the polarographic test for proteins.

It is known further that cystine and cysteine form complex compounds with bi- and trivalent cobalt, the composition and constitution of these compounds being comparatively well known (see references in the subsequent paper). On the other hand, very little is known about the complex compounds of proteins with cobalt.[8–15]) In the latter case one cannot definitely affirm the existence of true stoichiometric proportions. A somewhat definite indication as to the mode of binding of iron with gelatine and casein was adduced in a paper by C. V. Smythe and C. L. A. Schmidt.[16]) These authors have investigated this binding with the simplest amino-acids, and have arrived at the conclusion that the complex binding is mediated in this instance by certain groups within the molecule. The authors did not investigate the analogous complex-forming groups in cystine (which are probably present in our case) because of insolubility of cystine in a neutral medium.

As yet we have not found any mention in literature on the relation of proteins to cobalt in which the special problem of binding between cobalt and the cystine nucleus could have been considered.

As follows from the adduced experiments and from analogies with cystine analogous complex compounds of proteins with cobalt should

be possible. The conception that the polarographic waves observed with solutions of proteins correspond to a direct reduction of a reducible constituent of proteins mediated by a complex compound with cobalt has, however, to be definitely abandoned.

The survey of the results giving the dependence of "protein waves" on the concentration of ammonium chloride, ammonia, cobaltous chloride, hexammine-cobaltic chloride and finally of protein shows that the reduction mechanism is a very complicated one, and that most probably it is closely related to a catalytic action of cystine under similar conditions.

As to the constituent of protein, which produces the polarographic effect described we can state only that it cannot be as simple as is cystine itself, but, on the other hand, it is not as complex as a protein molecule. The experimental facts corroborating this conception will be described in the third part of this series of communications where the polarographic reactions produced by the products of proteolytic and hydrolytic splitting of proteins will be described in detail. In the fourth part the experiments with other metallic kations will be communicated, especially those concerning the effect of nickel salts.

The Physico-Chemical Institute,
Charles' University, Prague.

Summary.

When electrolyzing with the dropping mercury kathode solutions containing cobaltous chloride or cobaltammines, ammonia and ammonium chloride in the presence of proteins of different origin, two characteristic waves were observed which do not coincide with a protein wave found by Heyrovský and Babička in solutions of ammonium chloride only.

The dependence of these new "protein waves" on the concentration of individual constituents of the solutions mentioned above was investigated in detail. This dependence in each instance when the concentration of only one constituent has been varied at the constant concentration of other constituents can be represented by a curve approaching a limiting value with increasing content of this one constituent of variable concentration.

The centrifuged solutions, after coagulation of proteins, give under the same conditions qualitatively the same test as untreated solutions. This test gives also quantitatively the same effect when the initial

solution of protein submitted to coagulation is sufficiently dilute, and when acetic acid is used for coagulation.

The same solutions containing various amino-acids instead of protein have been investigated and, in the case of additions of cystine, an analogous effect was observed.

Because a very small concentration of cystine (2×10^{-6} *m/l*) produces an effect which is 500 times greater than would correspond to the simple reduction of this compound it is concluded that this effect is a catalytic one, the catalyzed reaction being the hydrogen deposition.

The effects of cystine and of proteins are discussed and, taking into account the absence of the polarographic effect with gelatine and silk which do not contain cystine nuclei, the conclusion is drawn that the new "protein waves" can be correlated with the presence of cystine nuclei in proteins.

On comparing the effects of cystine and of proteins, it is concluded that the constituent of protein producing the polarographic effect cannot be as simple as cystine, and on the other hand, also not so complex as a protein molecule.

Literature:

[1]) J. Pines: *Collection*, 1929, *1*, 429.

[2]) R. Brdička: *Collection*, 1931, *3*, 396.

[3]) R. Brdička: *Collection*, 1930, *2*, 489.

[4]) K. Gawalowski and B. Gosman: *Bull. Inter. de l'Acad. des Sc. de Bohême*, 1932, 33.

[5]) F. Herles and A. Vančura: *ibid.* In print.

[6]) J. Heyrovský and J. Babička: *Collection*, 1930, *2*, 370.
J. Heyrovský and J. Babička: *Chem. News*, 1930, *141*, 369, 385.

[7]) J. Heyrovský and N. V. Emelianová: *Trans. Farad. Soc.* 1928, *24*, 257.

[8]) K. Kondo and T. Hayashi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1928, *3*, 146.

[9]) K. Kondo and T. Hayashi: *Memoirs Col.* Agri. Kyoto Imp. Univ. 1926, No 2, Art. 2.

[10]) H. Schorn: *Biochem. Z.* 1928, *199*, 459.

[11]) A. Benedicenti and G. B. Bonino: *Arch. Sc. Biol.* (Italy), 1926, *8*, 241.

[12]) G. B. Bonino and M. Bottini: *ibid.* 1926, *8*, 248.

[13]) G. B. Bonino and A. Grandi: *ibid.* 1926, *8*, 258, 277, 289.

[14]) G. B. Bonino and A. Garello: *ibid.* 1927, *10*, 51.

[15]) G. B. Bonino and A. Garello: *ibid.* 1928, *11*, 212, 217.

[16]) C. V. Smythe and C. L. A. Schmidt: *J. Biol. Chem.* 1930, *88*, 241.

SUR LE DOSAGE ARGENTOMÉTRIQUE DU NITROPRUSSIATE

par O. TOMÍČEK et Z. REKTOŘÍK.

Dans une communication antérieure[1]) il a été montré que le produit ionique du nitroprussiate mercurique paraît être de l'ordre de 10^{-9} jusqu'à 10^{-10} et que, par conséquent, on peut titrer l'ion nitroprussiate en solution aqueuse, tant neutre que acidulée par l'acide azotique, au moyen de l'azotate mercurique si l'on se sert d'un dispositif potentiométrique pour déterminer le point d'équivalence. Dans le même travail, on a donné l'explication de la fin de réaction, comme aussi des phénomènes qui l'accompagnent lors du titrage mercurimétrique visuel des chlorures, bromures et cyanures imaginé et mis à point par E. Votoček[2]) et généralement adopté de nos jours.[3])

Lorsque, plus tard, nous avons étudié la solubilité d'autres nitroprussiates, nous avons constaté que le nitroprussiate d'argent $Ag_2Fe(CN)_5NO$ est si peu soluble dans l'eau que la réaction

$$2\,Ag^{\cdot} + [Fe(CN)_5NO]'' \qquad Ag_2[Fe(CN)_5NO]$$

se prête au titrage argentimétrique des nitroprussiates.

Les mesures en question ont montré que le produit ionique $[Ag^{\cdot}]^2 \,.\, [Fe(CN)_5NO''] = 7{\cdot}8 \times 10^{-13}$ à 18°, c'est-à-dire qu'en solution aqueuse saturée de ce sel la concentration $[Ag^{\cdot}]$ est environ $2{\cdot}5 \times 10^{-5}$ à 18°. Cette valeur se rapproche sensiblement de la concentration en ion $Ag^{\cdot}$ d'une solution de chlorure d'argent dans les mêmes conditions.

Les faits observés par I. M. Kolthoff[4]) lors du dosage conductométrique de l'argent au moyen du nitroprussiate de sodium permettent de supposer que la réaction s'accomplit effectivement suivant le schéma signalé plus haut, c'est-à-dire sans être troublée par la formation de complexes.

Jusqu'à présent, les sels d'argent n'ont été appliqués au dosage ni visuel ni potentiométrique de l'ion nitroprussiate. L'étude de ce problème fait l'objet du présent travail.

Partie expérimentale.

1. Le dispositif potentiométrique employé a déjà été décrit dans cette *Collection*.[5]) Ici encore l'électrode indicatrice a été constituée par une lame d'argent soudée à un fil de platine entouré d'un tube de verre. Le circuit de conduction était ménagé par un siphon garni d'une solution à 5% d'azotate d'ammonium exempt de chlore, l'électrode de comparaison était formée par une électrode à calomel saturée.

Comme liqueur de titrage nous employions une solution de $AgNO_3$ $N/10$ préparée au moyen d'azotate d'argent étalonné par rapport à un poids exactement connu de chlorure de sodium fondu. Les autres liqueurs nécessaires (KBr, KI, NH_4SCN) étaient sensiblement $N/10$, leur titre a été déterminé potentiométriquement au moyen de la solution d'azotate d'argent signalée plus haut.

Après certaines expériences préalables, un soin particulier a été apporté au nitroprussiate de sodium et à ses solutions. Dans les premiers essais on avait, en effet, opéré sur des solutions d'un nitroprussiate pur du commerce. Les chiffres obtenus par titrage répondaient régulièrement à une consommation de $AgNO_3$ $N/10$ plus faible que celle calculée. L'échantillon de nitroprussiate était constitué par le sel dihydraté, ainsi qu'il a été constaté par la mesure de sa déshydratation dans l'appareil enregistreur automatique[6]) de S. Škramovský.*) Une analyse soignée révéla que le sel renfermait une proportion notable de nitroprussiate de potassium (14·36%). Point besoin d'ajouter que le nitroprussiate employé dans les dosages définitifs était exempt de cette impureté.

L'étude de la déshydratation du nitroprussiate de sodium dihydraté montre que le sel est relativement stable à la température du laboratoire (20°), sous la pression courante (730—750 *mm*) et à l'humidité relative d'environ 40%. Une déshydratation lente a lieu seulement à la température de 100°.

Les essais définitifs ont été effectués en se servant d'un nitroprussiate de sodium de composition exacte, exempt de potassium (produit Merck pro analysi). Le sel a été conservé, à l'état pulvérisé, en vase clos. Les solutions étalons ont été préparées en dissolvant 14·8951 *gr* de sel dans l'eau et en ramenant à 1 litre. Une telle liqueur maintient son titre pendant 1 mois, à condition qu'on la conserve en vase de verre foncé ou au moins dans un endroit obscur. Malgré cela, chaque série de titrages a été faite avec une solution fraîchement préparée. — Les

*) Ces mesures ont été faites par M. Škramovský lui-même, ce dont nous le remercions vivement.

autres réactifs employés avaient la pureté courante, la verrerie jaugée et graduée a été vérifiée par calibrage.

2. Produit ionique du nitroprussiate d'argent.

Des solutions équimoléculaires de nitroprussiate de sodium pur d'une part et d'azotate d'argent d'autre part ont été mélangées en rapport calculé, agitées, puis abandonnées au repos. Le précipité brun rose a été recueilli sur un filtre de verre épais, lavé plusieurs fois par de l'eau distillée, transvasé à l'état humide dans un ballon conique, puis agité soigneusement avec de l'eau distillée. Le tout a été abandonné au repos dans un endroit obscur. Avec la solution saturée de nitroprussiate d'argent ainsi obtenue on a mesuré potentiométriquement la force électromotrice d'une pile constituée par une électrode d'argent plongée dans la suspension et reliée à une électrode de calomel. Sur la même suspension fortement agitée, la mesure a été répétée après plusieurs heures. Elle a montré que les potentiels observés sont très constants.

A l'aide des valeurs obtenues qui, pour une série de mesures opérées à 18° variaient de 0·2845 à 0·2855, ce qui répond à une moyenne de 0·2840 volts, on peut calculer par l'équation de Nernst la concentration en ions argent dans une solution saturée de $Ag_2Fe(CN)_5NO$ et le produit ionique correspondant. On a en effet:

$$E = E_0 + 0{\cdot}0577 \log [Ag^{\cdot}] \text{ à } 18^0 \qquad \log [Ag^{\cdot}] = \frac{E - E_0}{0{\cdot}0577}$$

$$\text{ou } p_{Ag} = -\log [Ag^{\cdot}] = \frac{E_0 - E}{0{\cdot}0577} = \frac{0{\cdot}8000 - E}{0{\cdot}0577},$$

où E désigne la force électromotrice mesurée, rapportée à l'électrode d'hydrogène normale.

La valeur moyenne (0·2840 volts) mesurée par rapport à l'électrode de calomel saturée correspond à 0·2840 + 0·2504 = 0·5344 volts.

On a alors

$$p_{Ag} = \frac{0{\cdot}8000 - 0{\cdot}5344}{0{\cdot}0577} = \frac{0{\cdot}2656}{0{\cdot}0577} = 4{\cdot}60 \qquad [Ag^{\cdot}] = 2{\cdot}5 \times 10^{-5}$$

Si donc, pour une solution saturée à 18° de nitroprussiate d'argent la concentration en $Ag^{\cdot}$ est égale à $2{\cdot}5 \times 10^{-5}$, quand $\frac{1}{2}[Ag^{\cdot}] = [Fe(CN)_5NO'']$, on a pour le produit ionique $[Ag^{\cdot}]^2 . [Fe(CN)_5NO''] = \frac{1}{2}[Ag^{\cdot}]^3 = 7{\cdot}8 \times 10^{-13}$.

La concentration en $Ag^{\cdot}$ dans une solution saturée de $AgCl$ étant $1{\cdot}05 \times 10^{-5}$ dans les conditions signalées, on voit que la solubilité des

deux sels est très voisine, ainsi que cela ressort d'ailleurs de la manière dont se comportent les ions Cl' et nitroprussiate lors du titrage simultané par l'azotate d'argent.

3. Titrage potentiométrique du nitroprussiate.

A moins d'indication contraire, les titrages étaient opérées de la manière suivante: 20·00 *cc* de liqueur titrée étaient diluées avec de l'eau au volume de 100 à 150 *cc*, après quoi on titrait soit directement, soit après acidulation par l'acide azotique, au moyen d'une solution sensiblement décinormale d'azotate d'argent, en ayant soin d'agiter énergiquement à l'aide d'un petit moteur électrique.

La marche du titrage est tout à fait normale. Le liquide se trouble, dès le début, par le nitroprussiate d'argent d'abord colloïdal, coagulant plus tard, de couleur brun rose. La variation brusque du potentiel, bien que pas trop considérable, est très nette. Le potentiel d'inflexion se trouve indifféremment pour une solution neutre ou modérément acidulée par l'acide azotique à 0·280 volts environ (par rapport à l'électrode de calomel saturée). L'allure du titrage rappelle beaucoup le titrage argentométrique de l'ion chlore. Cela ressort de l'exemple joint (essai 1) et du tableau I, donnant une série de résultats complètement d'accord avec les chiffres qu'exige l'équation donnée plus haut.

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après l'analogie avec les chlorures, l'ion nitroprussiate se laisse titrer exactement par le procédé potentiométrique en présence des ions iode, brome et rhodane dans les conditions qu'on observe dans le titrage de ces ions en présence des chlorures.[7])

Il est précipité en commun avec l'ion chlore, mais la consommation totale est exactement égale à la somme des consommations partielles des deux réactifs (voir l'essai 6 du tableau I). Lorsqu'on opère le titrage en présence de bromure, on fait bien d'ajouter une solution saturée d'azotate de baryum. On peut également titrer en présence d'acide sulfureux, ainsi que cela a été prouvé pour les autres halogénures.[8]) (Voir le tableau I, page 133.)

Le dosage inverse, c'est-à-dire le titrage potentiométrique des ions $Ag^{\cdot}$ par une solution de nitroprussiate de sodium, a, lui aussi, une marche tout à fait régulière; ici encore on obtient des chiffres exacts tant en solutions neutres qu'en celles acidulées par l'acide azotique. Le potentiel d'inflexion est le même que pour le titrage argentométrique de l'ion nitroprussiate.

Exemple: 20·00 *cc* de $AgNO_3$ $N/10$ ont consommé respectivement 19·98, 20·00, 20·02 *cc* de $Na_2Fe(CN)_5NO.2H_2O$ $N/10$.

Tableau I.

Essai No	Nitroprussiate de sodium $N/10$ en cc	Additions en cc	H_2O en cc	Consommation de $AgNO_3$ 0·1 n en cc	Note
1.	20·00	—	80	19·98	—
2.	20·00		80	20·02	
3.	20·00		70	19·98	+ 10 cc de HNO_3 dil.
4.	20·00		70	20·00	+ 10 cc de CH_3COOH dil
5.	20·00	—	70	20·02	+ 2 gr de Na_2SO_3
6.	10·00	10·00 0·1 n $NaCl$	80	20·04	+ 10 cc de H_2SO_4 dil.
7.	20·00	20·00 0·1 n KBr	60	20·14 19·90	
8.	20·00	20·00 0·1 n KBr	20	20·06 19·98	+ 40 cc d'une sol. saturée de $Ba(NO_3)_2$
9.	20·00	20·00 0·1 n NH_4CNS	60	20·02 20·04	
10.	20·00	20·00 0·1 n KI	60	19·94 20·06	*)

Essai No 1.

20·00 cc 0·1 n $Na_2Fe(CN)_5NO.2H_2O$ + 80 cc de H_2O.

cc de $AgNO_3$ 0·1 n	π milivolts	$\Delta\pi/\Delta a$
0	185	
10	196	
18	217	
19	220	16
19·50	228	60
19·70	240	80
19·80	248	110
19·90	259	220
19·95	270	540
20·00	297	340
20·05	314	180
20·10	325	75
20·50	355	
21·00	390	

Maximum: 19·98 cc de $AgNO_3$ 0·1 n.

*) On a titré les traces de Br' accompagnant l'iodure. Voir à ce sujet la *Collection* 1929, *1*, 443.

4. Titrage visuel du nitroprussiate.

Le produit ionique du nitroprussiate d'argent et l'allure du titrage potentiométrique permet de supposer que l'ion nitroprussiate se laisserait titrer argentométriquement en milieu neutre suivant le procédé Mohr, en liqueur neutre ou même acide, en employant des indicateurs d'adsorption, suivant le principe de Fajans et, enfin, en milieu acide, il est vrai après filtration préalable seulement, suivant la méthode de Volhard.

Nous nous sommes assurés que parmi les divers indicateurs d'adsorption (fluorescéine, éosine, diphénylamine) aucun n'indique la fin du titrage. Dans le titrage suivant Mohr c'est surtout la teinte brun rose du précipité et sa nature colloïdale qui gênent. Le virage du liquide au-dessus du précipité, dû à la formation du chromate d'argent, apparaît avec un retard prononcé même lorsque l'éclairage pendant l'essai est excellent. Le dit retard se manifeste par une consommation d'azotate d'argent dépassant de 1 à 2% celle qu'on calcule: une concentration trop élevée de même qu'une dilution excessive nuisent l'une et l'autre à la précision des résultats. Même dans les conditions les plus favorables le virage manque de netteté. Le tableau qui suit résume les chiffres obtenus dans ces titrages:

Tableau II.

Essai No.	$Na_2Fe(CN)_5NO$ 0·1 n en cc	K_2CrO_4 à 5%	Eau distillée en cc	Consommation de $AgNO_3$ 0·1 n en cc	Écart en %	Note
1.	20·00	1 cc	-	20·28	+1·4	Virage peu net
2.	20·00	1 cc	30	20·26	+1·3	
3.	20·00	1 cc	80	20·30	+1·5	
4.	20·00	2 cc	180	20·26	+1·3	
5.	20·00	3 cc	180	20·50	+1·5	indistinct
6.	10·00	1 cc	10	10·16	+1·6	
7.	5·00	1 cc	15	5·08	+1·6	un peu plus net
8.	5·00	2 cc	40	5·06	+1·2	net

Pour effectuer le titrage visuel du nitroprussiate, le mieux est d'employer le procédé Volhard, c'est-à-dire d'ajouter à une solution acidulée par l'acide azotique un excès connu d'azotate d'argent, de ramener à un volume connu, d'abandonner le liquide au repos (après agitation préalable) et de filtrer par un disque de verre à filtrer ou par un filtre de papier suffisamment épais. Dans une partie aliquote du filtrat limpide on détermine l'argent non consommé par titrage au rhodanure d'ammonium $N/10$ avec l'alun de fer comme indicateur.

Exemple: 20·00 *cc* de $Na_2Fe(CN)_5NO.2H_2O$ $N/10$ ont été acidulés par HNO_3, puis précipités par 50·00 *cc* de $AgNO_3$ $N/10$.

En ballon jaugé, on a ramené le volume à 100 *cc*, et filtré. 50 *cc* de filtrat limpide ont consommé 15·02 *cc* de rhodanure d'ammonium $N/10$.

Résumé.

1. Le produit ionique du nitroprussiate d'argent $[Ag^{\cdot}]^2.[Fe(CN)_5NO'']$ est égal à $7{\cdot}8 \times 10^{-13}$. La concentration en ions $Ag^{\cdot}$ dans une solution saturée de ce sel est de $2{\cdot}5 \times 10^{-5}$. La solubilité du nitroprussiate d'argent se rapproche donc de celle du chlorure d'argent.

2. Le titrage potentiométrique de l'ion nitroprussiate par l'azotate d'argent suit exactement l'équation:

$$2\,Ag^{\cdot} + [Fe(CN)_5NO]'' \rightleftharpoons Ag_2Fe(CN)_5NO,$$

que l'on verse la solution argentique dans celle de nitroprussiate ou inversement. On peut titrer le nitroprussiate en présence de bromures, rhodanures ou iodures et simultanément avec les chlorures.

3. Le titrage visuel d'un nitroprussiate soluble peut être fait exactement si l'on se sert du procédé Volhard. Le titrage selon Mohr est bien possible, mais le virage signalant la fin de la réaction manque de netteté.

Reçu en février 1933.

Institut de Chimie analytique
de l'Université Charles à Prague
(Tchécoslovaquie).

Littérature:

[1]) O. Tomíček et O. Pročke: *Collection* 1931, *3*, 116.

[2]) E. Votoček: *Rozpravy Čes. Ak.* 1916, *25*; *Chem. Ztg.* 1918, *42*, 257 et 271. *Časopis čes. lékařů* 1917; *Chem. Ztg.* 1918, 317.

E. Votoček et L. Kašpárek: *Rozpravy Čes. Ak.* 1922, *31*; *Bull. Soc. chim.* 1923, (4) *33*, 110.

E. Votoček et J. Kotrba: *Rozpravy Čes. Ak., Coll.* 1929, *1*, 165.

[3]) I. M. Kolthoff: *Die Massanalyse II*, 250 (1928).

[4]) I. M. Kolthoff: *Konduktometrische Titrationen* 80 (1923).

[5]) O. Tomíček: *Collection* 1929, *1*, 443.

[6]) S. Škramovský: *Collection* 1933, *5*, 6.

[7]) I. M. Kolthoff et N. Howel Furman: *Potentiometric Titrations* 156 (1931).

E. Müller: *Die elektrometrische Massanalyse 99* (1926).

[8]) O. Tomíček et A. Jánský: *Collection*, 1929, *1*, 582.

ESTIMATION OF TUNGSTEN BY MEANS OF *o*-HYDROXYQUINOLINE IN A COMPLEX OXALATE MEDIUM

by A. JÍLEK and A. RYŠÁNEK.

In endeavouring to find a more convenient method for separating tungsten from tin the present authors investigated the behaviour of both these elements in the highest valency state towards *o*-hydroxyquinoline in different media. As is known, already R. Berger and others have used this reagent for estimating $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, MoO''_4, $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ etc. It was found that both elements mentioned in their highest valency state are not precipitated by the reagent in question from an aqueous solution containing a mineral acid. From an approximately neutral solution containing ammonium acetate tungsten is precipitated, a stannic salt, however, is hydrolyzed simultaneously, forming an insoluble product. If to a solution of stannic salt, or of a tungstate, ammonium or alkali tartrate is added, only tungsten is precipitated by *o*-hydroxyquinoline. However, this separation of tungsten is not quantitative. When ammonium oxalate is used instead of a tartrate, tungsten is precipitated quantitatively, all the tin remaining in solution.

Because in the literature accessible to us no data were found concerning estimation of tungsten by means of *o*-hydroxyquinoline, we investigated first the exact conditions of a quantitative precipitation of tungsten in an oxalate medium, paying at the same time due regard to the influence of alkali salts and the acidity of the solution. The separation of tungsten from tin by means of *o*-hydroxyquinoline in an oxalate medium is still under investigation. The following summary is a result of the first part of our study.

The experiments were made with de Haën's sodium tungstate pur. crist. the titre of which had been determined by known methods.

In 25 *ccs* of the standard solution 107·5 *mgs* of *W* (mean of 4 estimations) were found with mercurous nitrate, 107·4 *mgs* of *W* (mean of 3 estimations) by evaporating with nitric acid, and 107·4 *mgs* of *W* (mean of 3 estimations) with benzidine hydrochloride according to

Knorre. The following procedure was found to be the most convenient one for estimating tungsten by means of the *o*-hydroxyquinoline.

To a tungstate solution containing at most about 0·1 *gr* of *W* 5 *grs* of oxalic acid p. a. (giving no weighable residue on combustion) are added together with 5 *grs* of ammonium acetate p. a.; the solution is diluted with water to 150—200 *ccs* neutralized with dilute ammonia, using methyl red as indicator, heated to 60—80° C and precipitated with 2 *cc* of the reagent containing 20 *grs* of *o*-hydroxyquinoline in 50 *cc* of glacial acetic acid, whereupon it is left standing at this temperature for 1—2 hours. For a quantitative separation a three- to fourfold excess of the reagent is necessary. When the solution has become clear, the yellow, amorphous, but easily filterable precipitate is filtered off, using Schleicher and Schüll's filter (blue band), washed with dilute ammonia neutralized in presence of methyl red by a hot solution containing 5 *grs* of oxalic acid and 5 *grs* of ammonium acetate, to which 1 *cc* of the precipitating reagent as prepared above had been added, and afterwards with cold water. The total volume of the washing liquids is about 300 *cc*. The washed precipitate is dried, the filter is burned carefully with addition of oxalic acid and the precipitate ignited at 800° C to constant weight as WO_3.

It was ascertained by analysis that the deposit formed in the way described above contains about two molecules of *o*-hydroxyquinoline to one molecule of tungsten trioxide. Because the precipitate retains a greater amount of the hydroxyquinoline which cannot be washed out with water, it is unsuitable for a quantitative estimation of tungsten as such, if dried only to 100—130° C. The results found in observing the directions given above are summarized in Table I.

Table I.

Taken *mgs* W	Found *mgs* WO_3	Found *mgs* W	Difference *mgs* W
107·5	135·3	107·35	— 0·15
	135·2	107·3	— 0·2
	135·7	107·65	+ 0·15
	135·7	107·65	+ 0·15
21·5	26·8	21·25	— 0·25
	27·3	21·65	+ 0·15
1·72	2·2	1·75	+ 0·03
	2·2	1·75	+ 0·03
0·43	0·7	0·55	+ 0·12
	0·4	0·32	— 0·11

From these results it is apparent that the method is suitable even for very small amounts of tungsten.

Table II shows the influence of alkali salts.

Table II.

Taken *mgs W*	Found *mgs WO_3*	Found *mgs W*	Difference *mgs W*	Note
107·47	135·7	107·62	+ 0·15	15 *cc* of conc. nitric acid neutralized by potassium hydroxide.
85·97	108·1	85·74	− 0·23	15 *cc* of conc. sulphuric acid neutr. by *KOH*.
64·48	81·4	64·56	+ 0·08	10 *grs* of sodium chloride.
21·49	27·0	21·41	— 0·08	10 *grs* of sodium chloride.

It is seen that the presence of even greater amounts of alkali salts of mineral acids has no influence on the results.

However, the reaction of the solution has a considerable influence, because the results are lowered to a marked degree by addition of a greater amount of acetic acid, as is apparent from Table III.

Table III.

Acetic acid *cc*	Taken *mgs W*	Found *mgs WO_3*	Found *mgs W*	Difference *mgs W*	% *W*	Note
15	108·2	131·9	104·6	— 3·6	96·68	Volume 500 *cc*.
6	108·2	133·8	106·1	— 2·1	98·07	
3	108·2	134·1	106·3	— 1·9	98·30	
1	108·2	135·1	107·2	— 1·0	99·02	

The precipitate separated from a stronger acetic acid medium has also a more crystalline character because of its greater solubility in this environment. Also more strongly alkaline solutions dissolve the precipitate distinctly.

Institute of Analytical Chemistry
of the České vysoké učení technické, Brno.

ERRATA.

Dans le travail de

S. Landa et V. Macháček: Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte (p. 1, No. 1, année V.)

au lieu de	lire
Ullrich, Debay-Scherer	Ulrich, Debye-Scherrer.

CONTRIBUTION AU DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DES AZOTITES DANS LES EAUX

par R. UZEL.

Parmi les méthodes proposées au dosage colorimétrique des azotites dans les eaux, notamment potables et minérales, on se sert le plus souvent de celle de Griess modifiée par Ilosvay et Lunge.[1]) Suivant ce procédé on ajoute à 20—50 *cc* d'eau à analyser $^1/_{10}$ de volume de réactif (0·1 *gr* d'*α*-naphtylamine et 0·5 *gr* d'acide sulfanilique dans 300 *cc* d'acide acétique étendu, le plus souvent à 30%), et l'on compare la coloration rouge violet, produite en présence d'azotites, avec une coloration étalon.

Pour qu'il y ait formation de sel diazoïque et de colorant azoïque, il faut que le liquide réactionnel soit acide. Dans le procédé primitif, Griess acidula par l'acide sulfurique. Ilosvay montra que la réaction devient plus sensible lorsque les acides sulfurique ou chlorhydrique sont remplacés par l'acide acétique. Cela est corroboré par le travail de Reckleben, Lockemann et Eckardt[2]) qui observent que la présence d'acide azotique rabaisse la vitesse de la réaction et l'intensité de la coloration. Il en ressort qu'une acidité faible est favorable à la sensibilité de la réaction.

D'autre part, les expériences acquises à notre laboratoire ont montré que l'acidité du mélange réactionnel ne doit pas non plus être trop faible si l'on veut que la réaction des azotites reste suffisamment sensible ou même qu'elle apparaisse. Des eaux à alcalinité un peu considérable et renfermant des azotites ne donnaient avec le réactif Ilosvay-Lunge pas ou presque pas de coloration si l'on procédait suivant la méthode indiquée. Ce n'est qu'après addition d'une quantité plus forte d'acide acétique que la réaction apparut et qu'on put la comparer avec un essai de contrôle exécuté à l'aide de la *m*-phénylènediamine[3]) ou du réactif naphtolique.[4])

Il est donc évident que la réaction de Griess n'est sensible qu'entre certaines limites de concentration en ions hydrogène du milieu ré-

actionnel. J'ai jugé nécessaire de déterminer ces limites et de chercher les conditions optimum de la réaction.

A cet effet j'ai préparé des solutions tampons suivant Clark et Lubs, comme elles sont indiquées dans l'ouvrage de Kolthoff,[5]) et cela pour des p_H allant de $1{\cdot}0^0$ à $6{\cdot}0^0$ et différant les unes des autres de 0·2. Le contrôle des p_H était opéré au moyen du comparateur Hellige à disques tournants. A des volumes égaux de solutions tampons répartis dans des tubes à essais on a ajouté des volumes égaux d'azotite de sodium, puis $^1/_{10}$ de volume d'un réactif obtenu en dissolvant 0·1 *gr* d'α-naphtylamine et 0·5 *gr* d'acide sulfanilique (produits Kahlbaum pour analyse) dans 300 *cc* d'eau. Le réactif ainsi préparé présente $p_H = 3{\cdot}0$ et, ainsi que j'ai pu le constater, ne produit aucune variation sensible de l'acidité des solutions tampons.

Je poursuivis, après cela, l'allure réactionnelle des diverses solutions.

Par une série d'essais, dans lesquels j'ai mis en œuvre 5 *cc* de solution tampon, 0·5 *cc* de réactif et 0·1 *cc* d'une solution d'azotite de sodium correspondant à 0·1—1·0 *cc* γ (1 γ = 0·001 *mgr*) de N_2O_3, ce qui fait approximativement 0·02- 0·2 *mgr* de N_2O_3 par litre, j'ai établi que les limites du p_H pour la sensibilité et la vitesse maximum sont regulièrement comprises entre 2·6 et 2·8, donc dans des limites assez étroites. Au-dessus et au-dessous dont de cette limite la sensibilité de la réaction diminue presque dans la même mesure.

En employant 1 γ de N_2O_3 la réaction apparaît le plus tôt chez les solutions dont le p_H varie de 2·6 à 2·8, c'est-à-dire, à la température du laboratoire, au bout d'une minute environ. Peu à peu elle se fait sentir aussi chez les solutions à p_H inférieur ou supérieur; après 10 minutes elle devient visible entre les limites $p_H = 1{\cdot}6$—$4{\cdot}0^0$. Après $^3/_4$ d'heures d'attente une réaction très faible apparaît même pour les valeurs limites de $p_H = 1{\cdot}2$—$4{\cdot}2$. Le maximum de coloration pour les valeurs p_H = 2·6—2·8 reste très marqué. Deux solutions à p_H égal de 2·2 mais de composition différente (l'une renfermant le tampon *HCl*—*KCl*, l'autre *HCl* et du biphtalate de potassium) présentent la même intensité de coloration. On voit que la sensibilité de la réaction dépend uniquement du p_H de la solution.

J'ai ensuite déterminé le p_H d'une solution obtenue par mélange du réactif Ilosvay-Lunge (préparé par dissolution des corps signalés dans de l'acide acétique 2 *n*) avec de l'eau distillée dans le rapport 1 : 10, tel qu'il existe dans la préparation des solutions types; la valeur de p_H est ici 2·6, elle est donc optimum. Si, toutefois, le dosage colorimétrique doit présenter la précision voulue, il est indispensable que

le p_H du liquide examiné soit approximativement le même que pour la solution type. Évidemment on ne saurait l'obtenir toujours par simple mélange de l'eau et du réactif, surtout lorsque l'eau présente une alcalinité bicarbonatée un peu considérable. Dans ce cas, on détermine d'abord l'alcalinité de l'eau par titrage à l'acide chlorhydrique en présence de jaune méthyle, puis on neutralise l'eau examinée par le volume nécessaire du dit acide, on ajoute 1% de la quantité totale d'acide acétique et 10% de réactif préparé en dissolvant 0·1 *gr* d'α-naphtylamine et 0·5 *gr* d'acide sulfanilique dans 300 *cc* d'eau. Cette solution aqueuse est, elle aussi, stable, de même que la solution dans l'acide acétique dilué. On dilue les solutions types de manière qu'elles renferment environ 1% d'acide acétique, et, après avoir ajouté le réactif, on procède suivant les indications de la littérature.

Dans le calcul il faut évidemment tenir compte de la dilution du liquide due aux acides ajoutés.

L'acide acétique convient moins à la neutralisation de l'eau, parce que la quantité ultérieure d'acide nécessaire à obtenir le p_H optimum dépend de la concentration des acétates formés par la neutralisation.

Un autre essai a été fait avec une eau minérale (Vincentka de Luhačovice). 100 *cc* de cette eau ont consommé à la neutralisation (indicateur jaune méthyle) 14·6 *cc* de HCl $n/2$. L'eau ne contenait pas d'azotites. L'un des échantillons a été neutralisé par une quantité déterminée d'acide chlorhydrique, les autres 5 échantillons par la quantité équivalente d'acide acétique. A l'échantillon n° 1 on a ajouté 1% d'acide acétique, aux autres échantillons respectivement 8, 6, 3·1 et 0·5 de même acide, après quoi on a déterminé le p_H de ces diverses solutions. Pour les deux premières il est presque égal, soit 2·8, pour les autres respectivement 3·0, 3·4, 3·8 et 4·2. A 50 *cc* de chacune de ces solutions on a ajouté une quantité égale d'azotite répondant à 0·015 *gr* de N_2O_3 (soit 0·3 *mgr* par litre) et 5 *cc* de réactif Ilosvay en solution aqueuse. La solution étalon a été préparée par addition de la même quantité d'azotite et de réactif à 50 *cc* d'acide acétique à 1%. Les petits cylindres ont été plongés dans l'eau de 70° pour 5 minutes, après quoi les solutions ont été comparées avec la solution étalon au colorimètre de Dubosq. L'une et l'autre solutions à $p_H = 2·8$ ont révélé la même teneur en N_2O_3 que la solution étalon, celle à $p_H = 3·0$ en a révélé 2% en moins, celle à $p_H = 3·4$ même 10% en moins. Quant aux solutions ultérieures (de $p_H = 3·8$ et 4·2), il a été impossible de les comparer colorimétriquement avec la liqueur étalon, parce que la coloration était trop faible (à peine aperceptible pour la deuxième)

et parce que la nuance différait nettement de celle de la liqueur étalon. Cet essai s'accorde donc avec ce qui a été trouvé auparavant.

Résumé:

La réaction de Griess des azotites servant à leur dosage colorimétrique dans les eaux dépend à un degré considérable de la concentration en ions $H^{\cdot}$ du liquide réactionnel. L'optimum de sensibilité est pour $p_H = 2{\cdot}6$ à $2{\cdot}8$. Dans les dosages exacts il faut que la solution à examiner et le liquide type aient le même p_H.

Institut de Chimie analytique
à l'Université Charles Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) Treadwell: *Kurzes Lehrbuch d. anal. Chemie* II, 295 (1927).

[2]) Reckleben-Lockemann-Eckardt: *Zeitsch. f. anal. Ch. 46*, 684 (1907).

[3]) Schulz: Jednotné metody pro chemický rozbor vod užitkových a odpadních, s. 50 (1928).

[4]) Ohlmüller-Spitta: Untersuchung u. Beurteilung des Wassers u. des Abwassers, s. 86 (1931).

[5]) Kolthoff: The Colorimetric and Potentiometric Determination of p_H, s. 38 (1931).

EMPLOI DE L'ACIDE SALICYLIQUE COMME ÉTALON ACIDIMÉTRIQUE

par S. ŠKRAMOVSKÝ.

Les qualités exigées d'un étalon titrimétrique sont les suivantes: 1. Il doit constituer une espèce chimique exactement définie, pour qu'il soit possible de le préparer à l'état de pureté garantie, 2. il doit présenter une stabilité suffisante.

L'acide oxalique employé en acidimétrie est bien un corps parfaitement défini, mais sa préparation ne donne pas pleine garantie de sa pureté, vu que c'est un corps qui se sépare de ses solutions aqueuses avec 2 mol. d'eau et peut, par conséquent, retenir des eaux mères dans ses cristaux. Outre cela, bien qu'il soit assez stable à la température ordinaire, il ne saurait être débarrassé des traces d'humidité par chauffage ou par un séjour au dessiccateur, sans qu'il perde un peu de son eau de cristallisation. Sous ce rapport, les corps capables d'être sublimés présentent un avantage considérable, car on peut les obtenir à l'état de pureté garantie. Parmi ces étalons ce sont surtout les acides benzoïque et salicylique qui entrent en ligne de compte.

L'acide benzoïque sublimé est aujourd'hui fabriqué industriellement à l'état très pur pour servir d'étalon calorimétrique; il a même déjà été utilisé comme étalon acidimétrique.

Quant à l'acide salicylique, on peut également l'avoir à l'état de pureté garantie.

L'un et l'autre acides se laissent aisément sublimer sans décomposition et quand ils sont en gros cristaux, ils sont tout à fait stables à l'air. En effet, c'est seulement la forme volumineuse qui attire l'humidité atmosphérique.

Les fabriques de produits chimiques de Kolín près de Prague (Akciové lučební továrny v Kolíně) ont eu l'amabilité de préparer pour mes recherches de l'acide salicylique en gros cristaux et à l'état de pureté absolue. Des essais de contrôle ont montré que le produit n'attire pas du tout l'humidité de l'air.

L'acide salicylique présente en outre l'avantage de posséder un équivalent relativement élevé, ce qui entre en ligne de compte notamment dans les laboratoires munis de balances moins sensibles comme c'est souvent le cas dans les laboratoires des pharmacies (sensibilité prescrite de 1 *mg* pour une charge 50 *gr*). L'acide salicylique est enfin un produit officinal dont la pureté est suffisamment vérifiée par les essais prescrits par la pharmacopée.

Le seul inconvénient de l'acide salicylique est sa faible solubilité dans l'eau, ce qui oblige à opérer les titrages en solution hydroalcoolique. Mes essais ont d'ailleurs démontré qu'il suffit d'une quantité d'alcool minimum pour le dissoudre et que les cristaux éventuellement séparés lors de l'addition de l'alcali aqueux sont suffisamment fins pour rentrer en solution avec la plus grande facilité. Une dose d'alcool un peu forte serait nuisible, car elle ferait varier la sensibilité de l'indicateur liée à la constante de dissociation des acides et bases correspondants. La propre acidité de l'alcool mis en œuvre est négligeable.

Partie expérimentale.

Vu que les trois étalons comparés, les acides oxalique, benzoïque et salicylique, présentent tous un haut degré de pureté, il était évident que des consommations considérables en liqueurs titrées seraient nécessaires pour établir d'une manière sûre les écarts entre les divers titrages. A cet effet, je me suis servi d'une burette munie d'un réservoir sphérique de 90 *cc* de capacité. Le réservoir était lié à son bout inférieur à une courte burette à divisions allant de 90 à 100° et à bec d'écoulement très fin. Cet arrangement permettait d'éliminer les erreurs dues à l'adhésion des liqueurs aux parois des burettes longues laquelle empêcherait le ménisque de se fixer rapidement. Grâce à cela, même pour des consommations de 100 *cc* environ les lectures ont été faites avec une précision de $^1/_{100}$ de *cc*. La burette a été exactement jaugée au moyen d'eau. Tous les titrages étaient opérées dans les mêmes conditions et pour une même vitesse d'écoulement.

La liqueur décinormale de potasse caustique a été débarrassée de carbonates par addition de $Ba(OH)_2$ de manière à garder un faible excès de celui-ci. La liqueur était conservée dans un vase de verre sodique sous une forte couche (3—5 centimètres) d'huile de paraffine. De cette manière il a été possible de conserver notamment les solutions $n/_2$ d'alcali pendant de longs mois sans que le titre subît aucun changement.

Comme substance fondamentale j'ai pris l'acide oxalique pur (équivalent = 63·048) à titre indiqué de 99·85%. Sa teneur a été con-

trôlée oxydimétriquement au moyen de l'oxalate de sodium pur, séché d'après Sörensen à 150°. Cet oxalate a été considéré comme pur 100%, d'où j'ai calculé pour mon acide oxalique une teneur de 99·935. Cette détermination, elle aussi, a été faite en employant la burette mentionnée plus haut, de sorte qu'il a été possible de reproduire les valeurs obtenues à un centième de pourcent près. C'est par rapport à cet acide que j'ai établi le titre de la soude caustique $n/_{10}$ qui a servi au titrage des autres étalons.

L'acide benzoïque (équivalent = 122·048) a été employé sous forme d'un produit sublimé tel qu'il sert au calibrage des bombes calorimétriques. Avant d'être mis en œuvre il a été séché pendant plusieurs jours sur le chlorure de calcium.

La valeur calorimétrique indiquée était de 6325 cal. pour 1 *gr*.

Le mode opératoire était le suivant: De 1·10 à 1·20 *gr* d'acide benzoïque ont été dissous dans 10 *cc* d'alcool, puis titrés par *KOH* $n/_{10}$ en présence de phénolphtaléine. Au cours du titrage on voyait apparaître de fins cristaux d'acide benzoïque qui toutefois entrèrent en solution lors des additions ultérieures d'alcali, et cela d'une manière intégrale, comme le prouvait la constance de la coloration rose à la fin du titrage.

L'acide salicylique (équivalent = 138·048) a également été pris à l'état sublimé et en gros cristaux. On le conservait sur du chlorure de calcium. Un essai de contrôle a prouvé que le produit est tout à fait stable à l'air.

Pour le titrage, on opérait comme dans le cas de l'acide benzoïque: 1·30 *gr* environ d'acide salicylique, dissous dans 10 *cc* d'alcool, ont été titrés, en présence de phénolphtaléine, au moyen de *KOH* $n/_{10}$. Ici encore on voyait apparaître de fins cristaux d'acide au cours du titrage, mais ce fait ne gênait nullement et n'influait pas sur le résultat du titrage.

Outre les essais faits avec l'acide salicylique des fabriques de Kolín, d'autres expériences ont été exécutées avec un produit de provenance étrangère. L'un et l'autre produits ont donné des résultats identiques.

Voici, résumés en un tableau, les chiffres obtenus dans les essais définitifs:

	Mis en œuvre *gr*:	Consommation de *KOH* $n/10$ en *cc*:	Facteurs:
Acide oxalique	0·5988	94·44	1·00535
	0·5893	92·97	1·00507
Acide benzoïque	1·1456	93·38	1·00519
	1·1294	92·04	1·00540

	Mis en œuvre *gr*:	Consommation de *KOH* $n/10$ en *cc*:	Facteurs:
Acide salicylique „Kolín"	1·3410	96·77	1·00384
	1·3582	97·99	1·00405
Acide salicylique de	1·2734	91·84	1·00441
provenance étrangère	1·2593	90·85	1·00411

En prenant pour base le facteur obtenu par le titrage de l'acide oxalique (99·935%) et en le mettant égal à 1, on obtient pour les divers acides les écarts suivants:

Acide:	Valeur:	Écart en %:
oxalique	1·0000	
benzoïque	1·0000	0·00
	1·0002	+ 0·02
salicylique „Kolín"	0·9986	-0·14
	0·9988	— 0·12
salicylique de	0·9992	—0·08
provenance étrangère	0·9989	—0·11

Application aux solutions normales.

Vu que dans la pratique des pharmacies on se sert fréquemment de solutions normales, j'ai essayé d'établir si l'acide salicylique conviendrait pour la détermination de leurs facteurs. Malgré la quantité assez forte d'acide, le titrage s'effectue nettement, sans qu'il se sépare des cristaux d'acide. La fin du titrage à la phénolphtaléine était très nette. Tous les titrages ont été opérés au moyen d'une burette étalonnée et entre les mêmes limites de ses divisions.

Mode opératoire: L'acide a été dissous dans 20 *cc* d'alcool et titré par *KOH* $n/_1$ en présence de phénolphtaléine.

Acide:	Mis en œuvre *gr*:	Consommation de *KOH* $n/1$ en *cc*:	Facteurs:
oxalique	1·3046	21·47	0·9635
	1·8254	30·10	0·9616
salicylique	3·0397	22·90	0·9615
„Kolín"	2·5188	18·93	0·9639

Moyenne pour l'acide oxalique: 0·9626
pour l'acide salicylique: 0·9627.

Résumé:

L'acide salicylique, qui est officinal et dont la pureté est garantie par la Pharmacopée, peut être employé comme étalon acidimétrique, à l'égal des acides oxalique et benzoïque.

Les facteurs de l'alcali $n/_{10}$ obtenus en employant l'acide salicylique sont d'environ 0·10% inférieurs à ceux établis au moyen des deux derniers acides, ce qui est peut-être dû à la fonction acide de l'oxhydryle phénolique; les facteurs de l'alcali $n/_1$ étaient identiques à ceux obtenus au moyen d'acide oxalique. L'acide salicylique convient également aux solutions normales et aux décinormales, en présence d'une dose limitée d'alcool comme solvant et de phénolphtaléine comme indicateur.

Son équivalent relativement élevé est avantageux dans la pratique pharmaceutique.

Mai 1931.

Institut de Chimie pharmaceutique
à l'Université Charles de Prague
(Tchécoslovaquie).

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXII. — ACTIVATION OF HYDROGEN IN SULPHYDRYL GROUP OF SOME THIO-ACIDS IN COBALT SALT SOLUTIONS

by R. BRDIČKA.

In the preceding paper of this series (*Collection* 5, p. 112.) the author has pointed out the analogies existing between cystine and proteins in their catalytic effect on hydrogen deposition at the dropping mercury kathode which takes place at a more positive kathode potential than corresponds to the normal overpotential of hydrogen at the mercury surface. These analogies furnished a suggestion for an investigation of disulphidic and sulphydryl groups. The very important function of these groups in the oxidation processes taking place in living tissues has been the object of many studies since the discovery of glutathione.[1])

In order to establish the nature of these oxidation processes some authors have measured the oxidation-reduction potentials of the system cystine-cysteine or of their derivatives.[2–7]) The aim of such studies was to find out to what extent the thermodynamic formulae are applicable, if it is assumed that at a noble electrode there exists a perfectly reversible equilibrium:

$$2\,RSH \rightleftharpoons RSSR + 2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus.$$

Gosh, Raychandhuri and Ganguli[6])[7]) observed that the thermodynamic formula holds only for alkaline and neutral media and entirely fails in the case of acid solutions. They tried to explain this fact by assuming that for a reversible transformation $RSH \rightarrow RSSR$ the condition of dissociation of the group SH ($SH \rightleftharpoons S' + H^{+}$) should be fulfilled. It follows from the measurements by Cannan and Knight[8]) that this dissociation takes place only when the p_H is greater than 7. In this way we may also explain the characteristic differences in oxidation processes in alkaline and acid solutions in the presence of the sulphydryl group.

Experimental part.

The apparatus employed in this study was the same as described in the authors' preceding paper (*Collection 5*, p. 115).

Reduction of cystine. 10^{-2} molar solution of *l*-cystine (supplied by the firm Dr. Fraenkel and Dr. Landau) was prepared by dissolving it in 10^{-1} *n* ammonium chloride in 10^{-1} *n* ammonia solution (100 *ccs* of this solution contains 0·240 *g* of cystine). This solution was added from a burette to the electrolytic vessel containing 20 *ccs* of a solution which was of the same composition as that in the burette, but without cystine.

The solution was electrolyzed in a hydrogen atmosphere. After each addition of cystine solution from the burette to the electrolysis vessel a polarographic curve was registered, on which the electroreduction of cystine was recorded as a wave. The height of this wave is proportional to the concentration of cystine. By comparison with other well known polarographic reduction waves it was found that two electrons are consumed for the reduction of one cystine molecule. (The height of the reduction wave obtained in 10^{-3} *m* cystine solution at $^1/_{100}$ of the galvanometer sensitivity was 30 *mm.*)

It was found further, that the dependence of the reduction potential of cystine at the dropping mercury kathode on the p_H of the solution was in accordance with the usual thermodynamic formulae. Thus, the value of this reduction potential for a solution of 5×10^{-3} *m* cystine in normal hydrochloric acid was — 0·37 volt; and in normal sodium hydroxide it was — 1·15 volt from normal calomel zero. The difference of these values, 0·78 v., corresponds to the E. M. F. of the galvanic cell with half-electrodes dipping in *n HCl* and *n NaOH* respectively.

The values of the reduction potentials at the dropping mercury kathode are usually read from the current-voltage curves at a certain arbitrarily chosen current intensity; these values differ from the equilibrium oxidation-reduction potentials observed at steady electrodes, because, in the latter instance, the ratio of concentrations in the solution is substantially different.

It is worthy of notice, that the potential of the anodic layer of mercury — which acts in our electrolysis cell as an electrode of the second order — becomes in alkaline solution of cystine much more negative than one would expect for a mercury-oxide electrode. On the other hand, in solutions of hydrochloric acid the mercury anode potential is exactly the same as in the absence of cystine. These facts

show that in an alkaline solution of cystine the mercury anode potential is evidently determined by the presence of the RS'-ion; it is known that in solutions of sulphides the potential of the mercury anode becomes very negative owing to the low value of the solubility product of mercuric sulphide. The same phenomena were also observed in alkaline solutions of cysteine. Thus, the statement, that $-S'$-ion appears only in alkaline solutions, and as such acts on the potential of mercury, is well justified.

Cysteine — which is the reduction product of cystine — cannot be further reduced at the dropping mercury kathode.

Catalytic effects of cystine and cysteine.

When in the preliminary experiments the normal course of the reduction of cystine at the dropping mercury kathode had been established, attention was directed chiefly towards the investigation of the above-mentioned catalytic effect of cystine in the presence of salts of cobalt.

As in the first investigation of this series the dependence of the catalytic effect on the concentration of different constituents in solution has been studied in detail.

The polarographic curve *) of $2 \times 10^{-3} n$ cobaltous chloride in $10^{-1} n$ ammonia in $10^{-1} n$ ammonium chloride solution showed only the wave of cobalt deposition with a steep maximum of the current (see curve 3, Fig. 1). When to 20 *cc* of this solution in the electrolysis cell 0·5 *ccs* of a solution of the same composition but containing also cystine in 10^{-4} molar concentration had been added, a new wave of current appeared at a potential near to the deposition of ammonium ions. Although the concentration of cystine in the resulting solution was very small (viz. $2{\cdot}4 \times 10^{-6}$ molar) this wave — having also a characteristic rounded maximum of the current — had the considerable height of 28 *mm* at $^1/_{100}$ of the galvanometer sensitivity. Further additions of cystine produced an increase of the wave, and at the same time lowered the deposition potential of cobalt. (Fig. 1.)

When working with such small concentrations of cystine (of the order of 10^{-6} *m*) quite reproducible values for the heights of waves could not be obtained. Later, a dependence on the size and the quality of the walls of the vessel in which the electrolysis was carried out was found. From this it follows that the solution is deprived of

*) *All polarographic curves in this paper start from — 0·8 volt.*

cystine which is adsorbed on the surface of the vessel. At larger concentrations the losses of this origin are negligible.

Owing to the fact that this wave exhibited a current-maximum which was more sensitive to changes in composition of solution than the normal diffusion current, and because the diffusion current is not well developed on the curves owing to near proximity of the wave arising from a further electrolytic process, i. e. the deposition of ammonium ions, the height of the diffusion wave could be measured only with some degree of arbitrariness. Since on the other hand the polarographic curves are very well reproducible, the measured values for the "diffusion current" of the catalytic wave were quite consistent among themselves. The dependence of the height of this wave on cystine

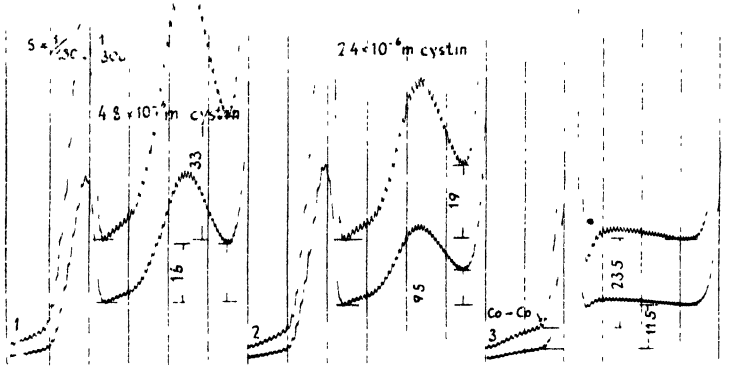


Fig. 1.
To 20 *ccms* 2×10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3 added a solution of 10^{-4} *m* cystine in 2×10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3.

concentration was not a linear one, but, as was the case with protein additions, it tends to a limiting value. This limiting value was reached with relatively small concentrations of added cystine and the height of the wave was greater than that of the similar wave produced by protein. The accompanying graph, Fig. 7, illustrates these relationships.

The observed catalytic effects can be employed for quantitative determination of cystine in proteins, as will be shown in the subsequent paper.

The dependence of the height of the catalytic wave on the low concentration of cobaltous kations is a linear one, as can be seen from an experiment, when to a solution of 10^{-5} *m* cystine in 10^{-1} *n* NH_3 and in 10^{-1} *n* NH_4Cl the same solution containing also 10^{-3} *n* cobaltous

chloride was added (Fig. 3). On all these polarographic curves the reduction wave of cystine itself cannot be seen because of the very small concentration of cystine and because it was necessary to employ a small sensitivity of the galvanometer in order to obtain the whole polarographic curve on one record.

The reduction of cystine takes place at a more positive kathode potential than that at which the catalytic wave occurs. Therefore, one could say with certainty that the catalytic effect is produced by the reduction product of cystine — viz. cysteine.

Indeed, when *l*-cysteine was used in experiments instead of cystine the same phenomena were observed. (Fig. 2.) Even a quantitative agreement was attained, provided that, in the experiments conducted in

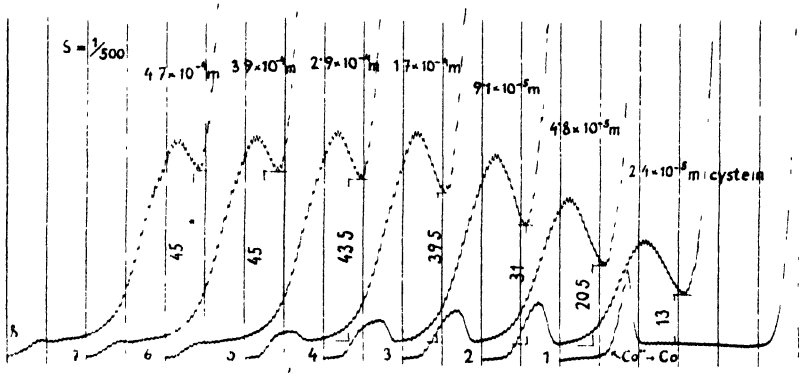


Fig. 2.
10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3 in $2{\cdot}4 \times 10^{-5}$ *m*, - - $4{\cdot}7 \times 10^{-4}$ *m* cysteine.

the same manner as with cystine, molar concentrations of cysteine twice as great as those of cystine were used. Thus for equal molar concentrations of cystine and cysteine, ceteris paribus the height of the catalytic wave of the latter is only a half of that of the former for the same reason. (Fig. 3.)

This fact can be regarded as a sufficient proof that the catalytic effect is due to cysteine, because on the reduction of one molecule of cystine two molecules of cysteine are formed.

It remains to show, how the height of the catalytic wave depends on the concentration of ammonium chloride and ammonia, because these two factors have a direct influence on the reaction mechanism.

The following remarks have to be premised: The polarographic curve of a cobaltous chloride solution, which does not contain the least

traces of other electrolytes — especially of alkali chlorides — does not show the normal diffusion current of cobalt deposition, as one could normally expect, but the current continues to increase almost linearly with increasing applied voltage. Ilkovič,[9]) who was the first to observe this phenomenon, explained it as being due to hydrogen evolution from water which is catalysed by the cobalt amalgam formed at the kathode. (In the absence of cobaltous salt and of the kations of alkalies the hydrogen evolution from water takes place only at a kathode potential of —2·12 v.)[9])

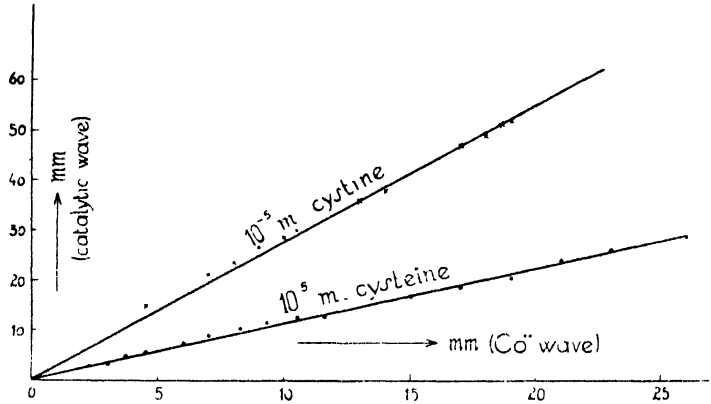


Fig. 3.

Variation of height of wave of cobalt deposition with the height of catalytic wave effected by cysteine and cystine of equal molarities in solutions of 10^{-1} n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3.

However, even a trace of alkali kations suffices to produce the normal diffusion current of cobalt deposition. The explanation proposed by Ilkovič for this fact is as follows: — the alkali kations are adsorbed at the mercury-solution interface and bind electrostatically the negative H'-ions formed in the electrode according to Heyrovský's theory[10]) of hydrogen overpotential. The presence of such doublets (e. g. K^+ H') hinders the access of positive hydrogen ions which are present in the neutral solution in the concentration of 10^{-7} gr-ion/l.

When cysteine was added to a solution of cobaltous chloride only, the shape of the current-voltage curve remained uninfluenced when, however, 10^{-3} m cysteine solution was added to a solution of 2×10^{-3} n cobaltous chloride in 10^{-1} n potassium chloride the normal diffusion wave of cobalt deposition appeared on the curve, whereas the "catalytic" wave of hydrogen deposition — usually observed in the presence

of ammonium ions and ammonia — was entirely absent. At larger concentrations of cysteine there was only a small increase of current at that point. (Fig. 4, curve 1.)

Therefore, such solutions were well suited for the investigation of the effect of ammonium ions on the height of the catalytic wave. The polarogram Fig. 4 shows the increase of the height of the catalytic wave when 10^{-1} n ammonium chloride was being successively added to a solution of 10^{-4} cysteine in 10^{-3} n $CoCl_2$ in 10^{-1} n KCl. When a stronger solution of ammonium chloride, *viz.* 1 n NH_4Cl, was used the catalytic wave at first increased and then, when the concentration of ammonium ions in the electrolytic cell has reached

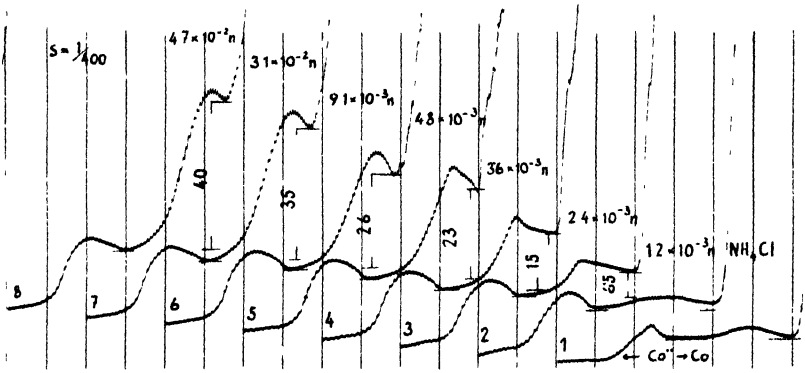


Fig. 4.
10^{-4} m cysteine in 2×10^{-3} n $CoCl_2$ in 10^{-1} n KCl in $1{\cdot}2 \times 10^{-3}$ n — $4{\cdot}7 \times 10^{-2}$ n NH_4Cl.

a certain value, decreased again. From further investigation it follows that a hindrance of the reaction occuring in the interface takes place which can also be provoked by the presence of other kations and the effect is greater, the more strongly they are adsorbed ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$).

The facts just adduced make it evident that ammonia is not necessary for the development of the catalytic wave. Its effect has been studied with solutions containing ammonium chloride. It was found that ammonia influences the shape of the catalytic wave producing an increase of the rounded maximum of the current. The height of the catalytic wave in solutions with low concentration of cysteine is hereby increased, whereas at greater concentrations of cysteine it remains unchanged. (The maximum of the catalytic wave increases simultaneously with that of cobalt deposition on the addition of ammonia.) (Fig. 5.)

Next solutions containing hexammine cobaltic chloride were examined. The striking issue of these experiments was that the catalytic wave does not appear in solutions of trivalent cobalt and that the presence of bivalent ions of cobalt in the solution is necessary. This fact could be proved, for example, by two parallel experiments which were performed as follows. Two solutions were prepared, one containing cobaltammine, ammonium chloride, ammonia and cysteine — another the same substances except cobaltammine. When cobaltous chloride was added in equal portions to both solutions, the effect of this addition was the same in both cases. On the other hand, when working in air

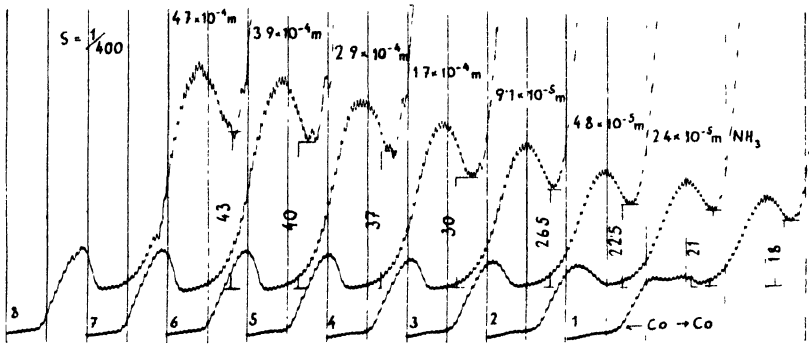


Fig. 5.
2×10^{-3} n $CoCl_2$ in 5×10^{-5} m cysteine in 10^{-1} n NH_4Cl in $2{\cdot}4 \times 10^{-3}$ n — $4{\cdot}7 \times 10^{-2}$ n NH_3.

with cobaltous chloride in ammoniacal solutions of ammonium chloride and cystine, the catalytic wave decreases with time, as the cobaltous ion is oxidised to cobaltammine which is without influence on this wave.

As there was no doubt that the catalytic wave is produced by the sulphydryl group of cysteine, it seemed of interest to try if also more complicated derivatives of cysteine and cystine will show similar effects.

For this purpose glutathione was used first. This substance could also form a transition to the effect produced by proteins. The constitution[11—17]) of glutathione has lately been definitely solved; it was shown to be γ-glutamyl-cysteyl-glycine. This tripeptide occurs in two forms: an oxidized one with a disulphidic linkage, and a reduced one with a sulphydryl group.

10^{-3} m solution of glutathione (Dr. Fraenkel and Dr. Landau) was prepared with which the same experiments were performed as

with cysteine. The catalytic wave was found also with this substance. It was, however, somewhat lower than that with cysteine, and did not exhibit the characteristic rounded maximum of the current. (Fig. 6.)

It is easy to prepare dipeptide cysteyl-glycine by a simple hydrolysis of glutathione.[14][15]) In order to determine, if dipeptide differs in its catalytic effect from tripeptide, the following experiment was carried out. 20 *ccs* of 10^{-2} *m* solution of glutathione was divided in equal portions in two glass vessels with ground stoppers. One of them was kept in a thermostat at 62° C, another in a refrigerator. Five days

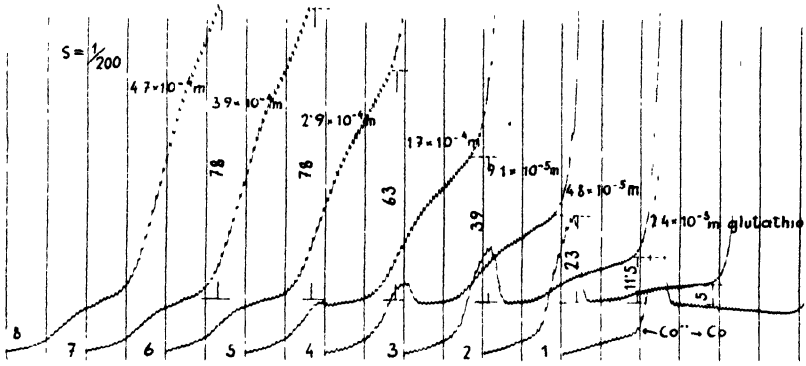


Fig. 6.
10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3
in $2{\cdot}4 \times 10^{-5}$ *m* — $4{\cdot}7 \times 10^{-4}$ *m* glutathione.

after when, according to Mason,[14]) the hydrolysis of the warmed solution should be quantitatively completed, both solutions were investigated. It was found that hydrolyzed solutions produced a catalytic wave three times greater than the solution kept at low temperature.

The wave effected by dipeptide solution showed a similar maximum of the current to that observed in the case of cysteine.

Mason has stated that hydrolysis of glutathione takes place even at moderately elevated temperature and, thus, it may occur even during the manufacture of this substance.[15]) Meldrum and Dixon[18]) proved in another way that glutathione contains some substances able to form catalytic complexes with metals, which are, however, not identical with cysteine. Our quantitative results confirm this opinion. (Fig. 7.)

Therefore, it is most probable that our specimen contained also a certain amount of impurity of this kind (supposedly 30 per cent.),

and that the latter was solely responsible for the catalytic effect observed. This explanation finds its confirmation in the following fact. According to Kendall and Holst[24]) glutathione does not form complexes with cobalt, in contradistinction to dipeptide cysteyl-glycine which does. Our glutathione specimen, when added to a solution of cobaltous chloride in ammoniacal ammonium chloride solution, pro-

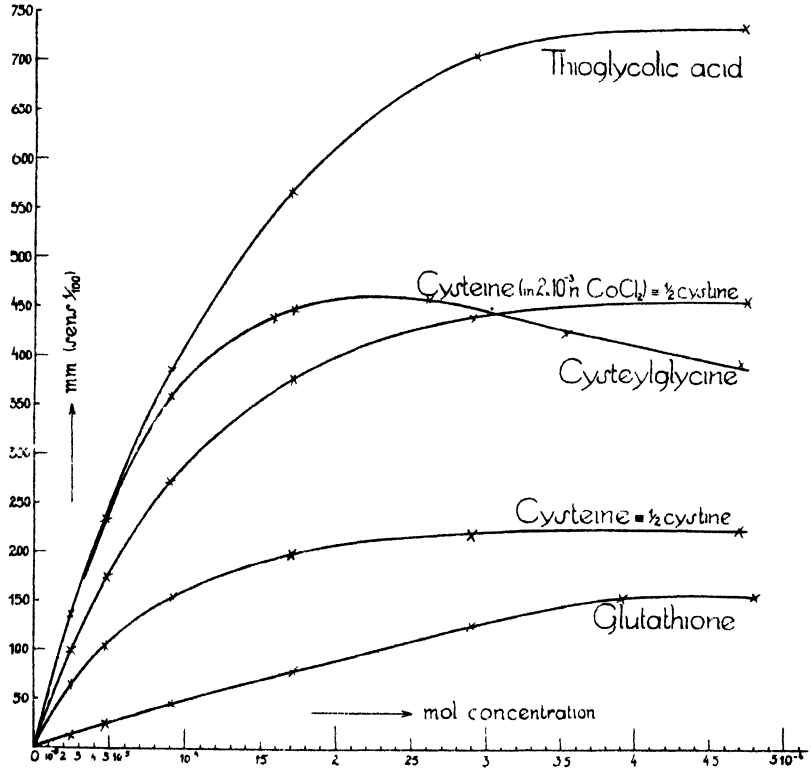


Fig. 7.
Variation of height of catalytic waves in 10^{-3} n (2×10^{-3} n) $CoCl_2$ in 10^{-1} n NH_4Cl in 10^{-1} n NH_3 due to thio-acids in varying concentrations.

duced a characteristic greenish-brown colour, thus pointing to the formation of a complex compound of a constitution similar to that of cobalt with cysteine.

A question may arise if the catalytic wave is in some way connected with the proximity of the sulphydryl group to the ammine radical. In order to decide this a thio-acid of the simplest type i. e. thioglycolic acid in its thiolic form was chosen for further experiments.

Positive results were found with corresponding solutions. The catalytic waves produced by thioglycolic acid were still larger than those observed with solutions of cysteyl-glycine. Fig. 7 shows a comparison of the heights of catalytic waves produced by all sulphydryl acids investigated.

It is worthy of note, that cysteyl-glycine gives waves notably higher than cysteine at the same molar concentration, though the opposite case might rather be expected.

Discussion of results.

The kathodic reaction taking place at a potential of ca — 1·4 v. in solutions of cobaltous chloride in ammonium chloride (+ammonia) containing very small amounts of some of the thio-acids investigated is without doubt a catalytic process. The solutions do not contain any other constituent — except ammonium ions and water — which could produce by their own reduction a wave of current of the observed magnitude. Therefore, we have to deal here with a catalyzed reduction, the product being molecular hydrogen.

Cobalt amalgam as mentioned above is apt to decrease the overpotential of hydrogen deposition from water at the pure mercury by about 1 volt. This catalytic reaction can be, however, entirely stopped by an addition of a small amount of alkali ions which by forming doublets with the anion H' hinder the reaction $H^{+} + H' \rightarrow H_2$ from proceeding at a measurable rate. The formation of such doublets can be prevented, however, under certain conditions, by the —SH-group, which being adsorbed to the kathode interface may have a favourable influence on the formation of molecular hydrogen. The existence of complex compounds between cobalt and thio-acids[19-26]) will throw some light on this problem.

These complexes, known to occur in crystalline form, have also been investigated as concerns their constitution.[25])[26]) They may be of importance from the biological point of view for elucidation of the catalytic function of heavy metals, such as iron, in the oxidation reactions of thiolic acids.

Thus complexes of cysteine with cobalt which were the chief object of our interest, exist in various stoichiometric ratios.[26]) In this case the most important problem is the mode of binding of the sulphydryl group in the sphere of co-ordination of cobalt.

Let us apply to this case the theory of polarity proposed by Latimer and Porter.[27]) For the binding between —SH-group and

—CH_2-group only we can show that the resultant charge of the sulphydryl group is — 0·2.

(Indeed, out of eight outer electrons of the S''-ion only four free electrons can serve to paralyze by their full charge the positive charge of the rest of the sulphur atom, the two electrons shared with the hydrogen nucleus contribute only the value $-2 \times {}^1/_2$ and the two electrons shared with the carbon atom participate in this action in the ratio of the positive charges of the residues of the carbon and sulphur atoms, i. e. they contribute the charge $-2 \times {}^6/_{10}$; the resultant charge of the —SH-group is, therefore: $+6 - 2 \times {}^1/_2 - 2^6/_{10} - 4 = -0{\cdot}2$.)

In this case the hydrogen nucleus (proton) is attached to sulphur very firmly. When, however, out of four free electrons one pair takes part in coordination binding the residual charge of sulphur can become even positive, because the negative charge shielding the positive residue of sulphur has been diminished. If the effective charge of cobalt towards the coordinatively bound electrons were known it should be possible to calculate the residual affinity of sulphur atom more precisely.

However, in spite of the lack of quantitative data it is certain that the coordination binding of the —SH-group with cobalt simultaneously loosens the binding of the proton with sulphur, because now the repulsive action of the positive charge of sulphur becomes prevalent. This fact has already been experimentally stated by Schubert,[26]) who has investigated whether the group —NH_2 in complexes of cobalt and cysteine is also coordinatively bound. From the analogies of absorption spectra of these complexes with similar complexes with thioglycolic acid,[25]) and from the existence of addition compounds with acids, he has concluded that the group —NH_2 did not enter into coordination. The lability of the addition compounds of cobalt-cysteine complexes with an amount of acid — smaller than corresponds to the strict stoichiometric ratio — was explained by Schubert as due to the increased acid character of the —SH-group, which partly neutralizes the —NH_2 radical.

Sulphydryl group dissociates according to the formula:

$$SH \rightleftarrows S' + H^+ \text{ or more exactly: } SH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S'.$$

The free energy of this reaction is given by the activity of the proton in the sulphydryl group. The co-ordination binding of sulphur increases this activity and the reaction equilibrium is displaced to the right side of the above equation.

The observed increase of current-intensity which produces our catalytic wave cannot, however, be caused by the simple reduction of the hydrogen kation, i. e. its hydrated form split by dissociation, as the wave appears in alkaline solutions, from which under the same conditions (but without —SH) the hydrogen cannot be deposited. Thus the only explanation is that the hydrogen is deposited directly from the sulphydryl group. When we make the p_H constant in the neighbourhood of the kathode, then, as will be shown later, the deposited hydrogen can be replaced, according to the equilibrium given above.

The sulphydryl group supplied to the negatively charged kathode interface by cobaltous ions is firmly attracted there by the adsorption forces and deformed there under the influence of the potential gradient in the interface, which in its turn leads to further increase of the activity of the proton.

The binding between proton and sulphur splits completely at a kathode potential at which the diffusion current of cobalt deposition has been already reached, i. e. at which the cobaltous ions have been exhausted from the interface. Therefore, we have to assume that a sulphydryl group which was adsorbed and deformed in the interface must remain there in the activated state even after the cobaltous ions have been discharged. The supposition that cobaltous amalgam formed at the kathode surface is responsible for the decrease of hydrogen overvoltage must be rejected, because no catalytic effect is observed when, instead of cobaltous salt, hexammine-cobaltic chloride is used. The cause of this different behaviour of trivalent cobalt can be explained by the absence of complex formation between thio-acid (used in very small concentrations) and the cobaltic ion, which has its sphere of coordination filled with NH_3-molecules.

When a disulphidic form of thio-acid is used it is reduced before the potential of the catalytic wave is reached. The reduced thiolic molecules react with cobaltous ions in the vicinity of the kathode and thus attain the necessary activation.

The mechanism of the catalytic reaction may be depicted as follows:

When the sulphydryl group has lost its proton the remaining anionic group — RS' reacts with water according to equation $RS' + H_2O \rightarrow RSH + OH'$, so that new —$SH$ groups are supplied continuously to the kathode interface. Thus, we have to deal here with catalytic decomposition of water which proceeds at the same rate as that at which the hydroxyl ions (OH') are eliminated from the kathode interface.

OH'- ions are removed by diffusion and to some extent by cataphoresis. In the presence of alkali ions, which prevent the cataphoretic transport of hydroxyl ions from the kathode interface (and in the absence of ammonium ions), the hydroxyl ions accumulate at the kathode surface, so that in a stationary state the rate of hydrogen evolution becomes negligibly small. (Fig. 4, c. 1.) The evolution of hydrogen is, however, enormously catalyzed in the presence of ammonium ions. This fact can be explained when the equilibrium between ammonium ions and hydroxyl ions is taken into consideration, viz.

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

Ammonium ions being present in excess thus control the concentration of hydroxyl ions. In this case the rate of hydrogen deposition depends on the concentration of ammonium ions, and on diffusion processes in the kathode interface.

Since according to this explanation the function of ammonium ions consists in the removal of hydroxyl ions, it was to be expected that the same effect should be produced in the presence of a buffer solution. Indeed, this was proved when buffer solutions of boric acid and sodium hydroxide ($p_H = 8$ and $p_H = 9$) were used instead of ammonium chloride. The same catalytic waves as with ammoniacal ammonium chloride solutions have been obtained.

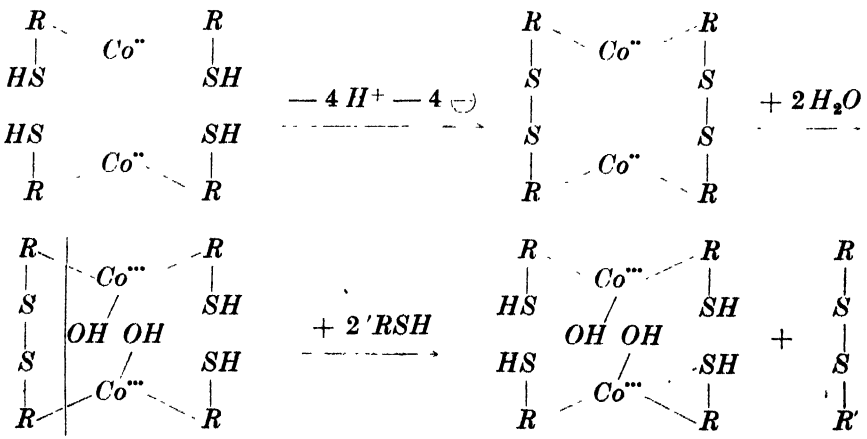
Now, the influence of ammonia additions has to be explained. Ammonia increases the catalytic wave especially in the presence of small amounts of thio-acid. It was already noted that the presence of ammonia produces an increase of the concentration of cobaltous ions in the interface; the cause of this action is not known as yet, but is probably due to some change in the constitution of the cobaltous ions, which is revealed also in the character of their electrodeposition. The same cause leads to an increased adsorption of thio-acid, which is supplied to the interface by means of cobaltous ions. These circumstances produce an increase of the adsorption current of the catalyzed wave (the maximum of the current on the polarographic curves). The diffusion current which is attained after the current has fallen from its maximum value should decrease with increasing concentration of ammonia, because the latter increases the concentration of hydroxyl ions.

The greater effect of the thioglycolic acid can be ascribed to a more stable binding of the sulphydryl group to the cobalt, which is in the α-position relative to the carboxyl group. No explanation for the greater effect of cysteyl-glycine as compared with cysteine can be.

however, derived from the constitution assigned to the former in the literature[13])[14]) at present available. From the polarographic conclusions it can be stated, that the stability of the complex of cobalt with cysteyl-glycine approaches more to the complex with thioglycolic acid, and the —*SH*-group therein is probably in the *α*-position to the carboxyl group. This question could be decided by a similar investigation with isocysteine.

From this point of view of the coordinative binding of sulphydryl group it can be supposed that this group plays a primary rôle in the oxidation of cobalto-bis-cysteinate and in the catalytic oxidation of cysteine to cystine.[21—24]) Some oxidising agents, which easily oxidise both cobaltous salts and cysteine if they are in common solution, remain without influence on either if they act on them separately. Cobalto-bis-cysteinate has thus a greater reducing power, than its components.

One can therefore imagine, that because of the more labile binding of hydrogen to sulphur the —*S'* atoms are more easily oxidised, which link together two molecules of cobalto-bis-cysteinate by means of the disulfide group. In this unstable form, then, one molecule of cystine can oxidise the cobalt to the cobaltic form before it is split off, while the other cystine molecule is substituted by two molecules of cysteine from the solution. Thus we obtain cystine and cobalto-bis-cysteinate, the constitution of which was given by Schubert.[26]) The ratio of these two oxidation products depends on the oxidising agents used, as a weak one can oxidise only a half of the cysteine in cobalto-bis-cysteinate. We can write the following scheme for this oxidation, which is not in contradiction to the results of Kendall and Holst:[24])



The author is deeply indebted to prof. Heyrovský for his interest in this work.

Received, February 1933.

The Physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Summary.

The catalyzed electrolytic deposition of hydrogen at the mercury dropping kathode in the presence of thioglycolic acid, cysteine, cysteylglycine and glutathione (in both forms — disulphidic and thiolic) has been studied in ammoniacal solutions of cobaltous chloride in ammonium chloride.

The following mechanism of this catalytic reaction has been proposed: The coordinative binding of the sulphydryl group in complexes of cobaltous ion with thio-acids produces an increase of the protonic activity in this group, which is manifested in the increase of distance between H^+ and the positive nucleus of sulphur atom. The dipole $-(S-H)+$ which is transported with cobaltous ions into the negatively charged interface between mercury and water remains there adsorbed. Under the influence of the increasing potential gradient in this interface this dipole is deformed to such an extent that the binding between S' an H^+ is finally entirely broken apart. The hydrogen atom removed by discharge from the sulphydryl group is immediately replaced by hydrogen from water, so that the process can further continue.

For free progress of the reaction

$$-S' + H_2O \rightleftharpoons -SH + OH',$$

the hydroxyl ions must be removed from the kathode interface. This removal can be attained by means of ammonium ions or in any suitable buffer mixture.

A scheme of oxidation of cobalto-bis-cysteinate has been proposed which is in accordance with the coordinative binding of the sulphydryl group.

The catalytic effect described being extraordinarily sensitive and highly characteristic, it can be employed for the quantitative determination of thio-acids.

Literature.

[1]) F. G. Hopkins: *Biochem. J.*, 1921, *15*, 286.

[2]) M. Dixon and J. H. Quastel: *J. Chem. Soc.*, 1923, *123*, 2943.

[3]) E. C. Kendall and F. F. Nord: *J. Biol. Chem.*, 1926, *69*, 295.

[4]) K. Michaelis and L. B. Flexner: *J. Biol. Chem.* 1928, *79*, 689.

[5]) E. S. G. Barron, L. B. Flexner and L. Michaelis: *ibid.*, 1929, *81*, 743.

[6]) J. C. Gosh, S. N. Raychaudhuri and S. C. Ganguli: *J. Ind. Chem. Soc.*, 1932, *9*, 43.

[7]) J. C. Gosh, S. N. Raychaudhuri and S. C. Ganguli: *ibid.*, 1932, *9*, 53.

[8]) R. K. Cannan and B. C. J. G. Knight: *Biochem. J.*, 1927, *21*, 1384.

[9]) D. Ilković: *Collection*, 1932, *4*, 480.

[10]) J. Heyrovský: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, *46*, 499.

[11]) E. C. Kendal, B. F. McKenzie and H. L. Mason: *J. Biol. Chem.* 1929, *84*, 657.

[12]) H. L. Mason: *ibid.*, 1930, *86*, 623.

[13]) C. Kendall, H. L. Mason and B. F. McKenzie: *ibid.*, 1930, *87*, 55.

[14]) E. C. Kendall, H. L. Mason and B. F. McKenzie: *ibid.* 1930, *88*, 409.

[15]) H. L. Mason: *ibid.*, 1930, *90*, 25.

[16]) H. L. Mason: *ibid.*, 1931, *90*, 409.

[17]) B. H. Nicolet: *ibid.*, 1930, *88*, 389.

[18]) N. U. Meldrum and M. Dixon: *Biochem. J.*, 1930, *24*, 472.

[19]) A. Rosenheim and J. Davidsohn: *Z. anorg. Chem.*, 1904, *41*, 231.

[20]) W. Cremer: *Biochem. Z.*, 1929, *206*, 228.

[21]) L. Michaelis and E. S. G. Barron: *J. Biol. Chem.*, 1929, *83*, 191.

[22]) L. Michaelis and S. Yamaguchi: *ibid.*, 1929, *83*, 367.

[23]) L. Michaelis: *ibid.*, 1929, *84*, 777.

[24]) E. C. Kendall and J. E. Holst: *ibid.*, 1931, *91*, 435.

[25]) L. Michaelis and M. P. Schubert: *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, *52*, 4418.

[26]) M. P. Schubert: *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, *53*, 3851.

[27]) W. M. Latimer and C. W. Porter: *ibid.*, 1930, *52*, 206.

SUR L'ACIDE OLÉANOLIQUE (SAPOGÉNINE DE LA BETTERAVE A SUCRE) II.

par V. PRELOG.

En oxydant par l'acide chromique la sapogénine de la betterave à sucre, acide-alcool de la formule $C_{31}H_{50}O_3$ ($C_{30}H_{48}O_3$), j'avais obtenu deux produits: l'acide cétonique $C_{31}H_{48}O_3$ ($C_{30}H_{46}O_3$) et un corps $C_{31}H_{46}O_4$ ($C_{30}H_{44}O_4$). Ce dernier, je l'avais considéré comme une lactone oxycétonique formée par oxydation de deux atomes d'hydrogène liés à deux atomes de carbone tertiaires.[1]) J'ai toutefois été obligé de corriger bientôt cette manière de voir en face de nouveaux résultats que seul un manque de temps m'a empêché alors de publier. Pendant ce temps, il a été établi que la sapogénine de la betterave à sucre est identique à toute une série d'autres sapogénines.[2]) [3]) [4]) [7]) Elle a attiré sur elle une très vive attention et donné lieu à des publications fort étendues. [2])—[13]) Ces faits m'obligent à rendre compte ici de plusieurs nouveaux résultats ayant trait à mon premier travail sur la sapogénine en question.

Désormais, j'appellerai le corps en question *acide oléanolique* suivant la proposition de van der Haar et d'accord avec les autres auteurs. Par suite des travaux de Růžička et Furter[11]) et de Winterstein et Stein[10]) la formule brute $C_{30}H_{48}O_3$, que j'avais d'ailleurs proposée moi-même dans mon premier travail, a été acceptée d'une manière définitive. Il s'ensuit que toutes les formules figurant dans le dit travail, sont à diminuer de CH_2 (ainsi que je l'ai fait plus haut entre parenthèses). L'existence d'une liaison éthylénique, que j'avais prévue en me basant sur la réaction du corps avec le tétranitrométhane, a surtout été confirmée par Winterstein et Stein.[4]) (II.) Par fixation de brome, respectivement par action d'acide chlorhydrique en milieu acétique anhydre, l'acide oléanolique a fourni respectivement une lactone bromée et une acétylée qui ne donnaient plus de coloration jaune avec le tétranitrométhane. Ainsi que je l'avais établi peu de temps après la publication de mon premier travail, le dérivé $C_{30}H_{44}O_4$ ne donne pas non plus de coloration jaune avec le tétranitrométhane, ce qui fait

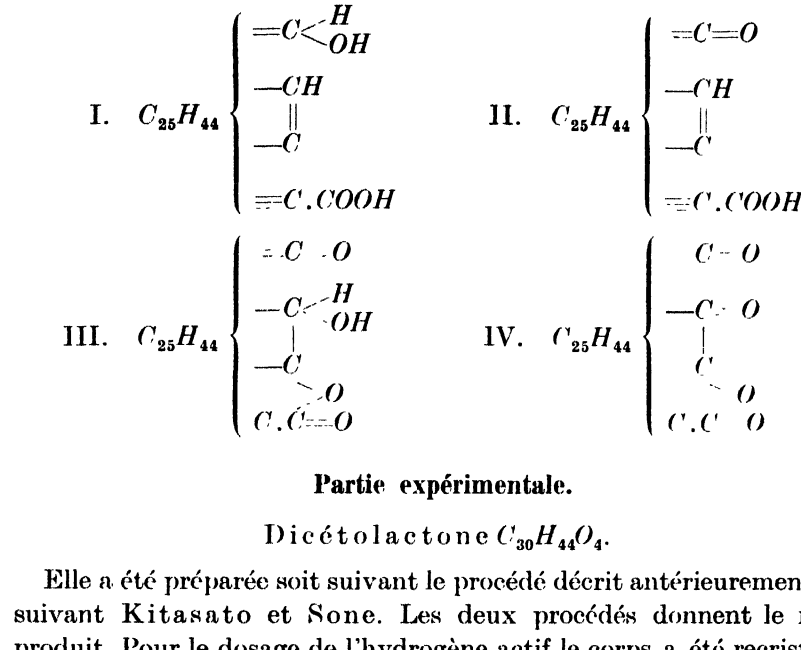
penser à une oxydation portant sur la double liaison avec formation d'un produit saturé. Cependant, si ce dérivé devait être constitué par une oxycétolactone (III.), comme je l'avais supposé, il renfermerait nécessairement deux atomes d'hydrogène de plus, ainsi qu'il correspond à la formule $C_{30}H_{46}O_4$. Sinon, il faudrait admettre ici une oxydation ultérieure avec formation d'une dicétolactone (IV.) J'ai réussi à obtenir à partir du corps $C_{30}H_{44}O_4$ une dioxime, ce qui a décidé en faveur de cette seconde formulation. Un corps renfermant un groupe carbonyle en position β par rapport au groupe carboxyle subirait aisément une scission ultérieure, il s'agit donc avec beaucoup de vraisemblance d'une δ-cétolactone.

La supposition qu'on était en présence d'une oxycétolactone était corroborée par les faits suivants: 1. Le corps ($C_{30}H_{44}O_4$) fournissait avec la semicarbazide en milieu tant alcalin qu'acétique, une belle monosemicarbazone. 2. lors du dosage de l'hydrogène actif d'après le procédé Čugajev-Cerevitinov il mettait en liberté presque exactement 1 molécule de méthane. C'est surtout ce deuxième fait que j'ai soumis à un contrôle nouveau et très soigné, vu que lors du premier travail je n'avais fait qu'une seule détermination à ce sujet. Je dirai tout de suite qu'en employant la microméthode de Flaschenträger[14]) sur la substance séchée avec le plus grand soin je n'ai pu que confirmer le résultat publié antérieurement. Il est intéressant que non seulement la dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$, mais encore l'éther méthylique de l'acide cétonique $C_{30}H_{46}O_3$ (acide oléanonique, II) libèrent, eux aussi, presque exactement une molécule de méthane. A partir de l'oléanonate de méthyle j'ai préparé outre la semicarbazone déjà décrite encore l'oxime, de sorte que l'existence du groupe carbonyle dans le dérivé en question est hors de doute. Il est vrai que ce carbonyle doit être fortement énolisé, au moins dans les conditions du dosage au moyen du réactif organomagnésien. Je renvoie à ce sujet au travail de Grignard et Blanchon[15]) et renonce, vu la nature très complexe de l'acide oléanolique, à toute considération sur la position du groupe carbonyle.

Je poursuis mes recherches sur l'acide oléanolique, notamment en ce qui concerne la transposition Beckmann de l'oxime dérivée de l'éther méthylique de l'acide oléanonique et de la dioxime de la dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$, comme aussi la position de l'oxhydryle initial. J'espère pouvoir sous peu rendre compte des résultats obtenus.

Sur ces entrefaites, la dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$ ainsi que sa dioxime ont été obtenues par Kitasato et Sone[7]) en oxydant la sapogénine de Panax repens, sans que toutefois les auteurs japonais se soient aperçus

de l'identité de leur corps avec le mien. Je l'ai démontré en préparant la dicétolactone suivant leurs propres indications.



Partie expérimentale.

Dicétolactone $C_{30}H_{44}O_4$.

Elle a été préparée soit suivant le procédé décrit antérieurement, soit suivant Kitasato et Sone. Les deux procédés donnent le même produit. Pour le dosage de l'hydrogène actif le corps a été recristallisé dans l'acétone, puis séché, pendant 10 heures, à 110° dans le vide phosphorique.

Dosage de l'hydrogène actif, d'après Čugajev-Cerevitinov-Flaschenträger, en solution pyridique:

Substance: 21·379, 21·127, 24·760 *mgr*; CH_4 0·922 *cc* (11·5°, 746 *mm*), 0·964 *cc* (18°, 736 *mm*), 1·170 *cc* (16°, 736 *mm*).

$C_{30}H_{44}O_4$ (468·0): Calculé (1 *H*) *H* 0·214%.
Trouvé *H* 0·178, 0·182, 0·190%.

Dioxime.

0·5 *gr* de lactone et 1 *gr* d'acétate de potassium ont été dissous à chaud dans 30 *cc* de méthanol. Après avoir ajouté une solution aqueuse concentrée de 0·5 *gr* de chlorhydrate d'hydroxylamine, on a chauffé le mélange au bain-marie pendant 3 heures. Le précipité obtenu par addition du double volume d'eau a été lavé à l'eau, séché, puis recristallisé dans l'acide acétique anhydre. Point de fusion (avec décomposition): 222—223° (non corr.). L'analyse a été faite sur un produit séché à 110° dans le vide sur *KOH*:

Substance: 6·826 *mgr*; N_2 0·328 *cc* (16°, 741 *mm*).

$C_{30}H_{46}O_4N_2$ (498·0): Calculé: *N* 5·62%.
Trouvé: *N* 5·54%.

Monosemicarbazone.

Je me borne à décrire la préparation en milieu acétique en remarquant que la semicarbazide libre donne le même résultat.

1 *gr* de lactone et 1 *gr* d'acétate de potassium sont dissous dans 40 *cc* de méthanol à chaud, puis additionnés d'une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide, et chauffés au bain-marie pendant 4 heures. Le précipité blanc, pulvérulent, a été essoré, lavé à l'eau et séché. Rendement: 1 *gr*. Les eaux mères fournissent elles aussi un peu de produit. Le corps a été purifié par une cristallisation qui consistait à précipiter la solution dans un mélange chaud de chloroforme et d'alcool absolu par addition d'éther absolu à chaud. Cette opération a donné de menus cristaux dont la température de décomposition était entre 292 et 294°.

Pour l'analyse, le produit a été séché à 110° dans le vide phosphorique:

Substance: 8·945 *mgr*; N_2 0·613 *cc* (16°, 743 *mm*).

$C_{31}H_{47}O_4N_3$ (525·0): Calculé: *N* 8·0%.
Trouvé: *N* 7·92%.

Éther méthylique de l'acide oléanonique.

Je l'ai obtenu, d'une part, par action de sulfate de méthyle sur l'acide oléanonique, d'autre part, par oxydation de l'éther méthylique de l'acide oléanolique. Le produit a été séché 4 heures à 110° dans le vide phosphorique.

Dosage de l'hydrogène actif (Čugajev-Cerevitinov-Flaschenträger, en solution pyridique):

Substance: 16·792 *mgr*, 17·918 *mgr*; CH_4 0·752 *cc* (16°, 736 *mm*), 0·805 *cc* (17°, 736 *mm*).

$C_{31}H_{48}O_3$ (468·0): Calculé (1 *H*): *H* 0·214%.
Trouvé: *H* 0·180%, 0·180%.

Oxime.

A 4·6 *gr* d'éther méthylique dissous dans 200 *gr* d'alcool on a ajouté une solution d'hydroxylamine libre obtenue à partir de 1·4 *gr* de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0·5 *gr* de sodium dans de l'alcool. Le

lendemain, le mélange sépara 2·7 *gr* de menus cristaux fusibles vers 226°, la concentration des eaux mères a fourni d'autres 0·9 *gr* d'un produit de même point de fusion. (Une concentration ultérieure des nouvelles eaux mères a séparé des cristaux fusibles constamment à 190°; ce produit n'a pas encore été étudié.) Le produit p. de f. 226° a été recristallisé deux fois dans l'alcool, ce qui fit monter le point de fusion à 239° constants.

Analyse de l'oxime séchée à 110° dans le vide phosphorique:

Substance: 6·461 *mgr*; N_2 0·183 *cc* (21°, 751 *mm*).

$C_{31}H_{49}O_3N$ (483·0): Calculé: N 2·9%.
Trouvé: N 3·2%.

Bibliographie:

[1]) *Collection* 1930, II, 414.

[2]) Wedekind et Schicke: *Zeitschr. physiol. Chem.* 195, 1931, 132.

[3]) Wedekind et Schicke: *Zeitschr. physiol. Chem.* 198, 1931, 181.

[4]) Winterstein et Stein: *Zeitschr. physiol. Chem.* 199, 1931, 56 et s.

[5]) Winterstein et Stein: *Zeitschr. physiol. Chem.* 202, 1931, 222.

[6]) Jacobs et Fleck: *Journ. biol. Chemistry* 96, 1932, 341.

[7]) Kitasato, Sone et Okabe: *Acta phytochemica* 6, 1932, 179; *Chem. Zentralblatt* 1932, II, 1787.

[8]) Kitasato et Sone: *Acta phytochemica* 6, 1932, 223; *Chem. Zentralblatt* 1932, II, 1790.

[9]) Kitasato et Sone: *Acta phytochemica* 6, 1932, 305; *Chem. Zentralblatt* 1932, II, 2974.

[10]) Winterstein et Stein: *Zeitschr. physiol. Chem.* 208, 1932, 9.

[11]) Růžička, Brüngger, Egli, Ehmann, Furter et Hosli: *Helv. chim. acta* 15, 1932, 431.

[12]) Růžička et Furter: *Helv. chim. acta* 15, 1932, 472.

[13]) Schicke et Wedekind: *Zeitschrift physiol. Chem.* 215, 1933, 202.

[14]) *Zeitschr. physiol. Chem.* 146, 1925, 219. Weygand: Quantitative organische Mikromethoden, Leipzig 1931.

[15]) *Roczniki Chemji* 9, 547.

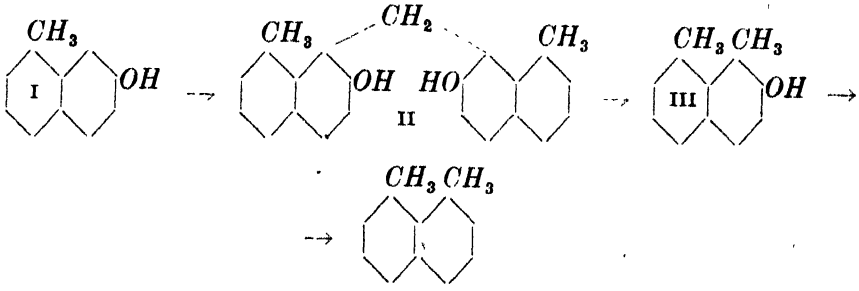
Laboratoire de la maison G. J. Dříza,
Prague-Holešovice (Tchécoslovaquie).

SUR LE 1-MÉTHYL-7-NAPHTOL

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

Occupés de l'étude de la préparation et des propriétés des naphtalènes diméthylés, nous avons cherché une méthode qui nous mît en mesure d'obtenir le 1 . 8-diméthyl-naphtalène en quantité notable. Il nous a paru intéressant d'étudier cet hydrocarbure de plus près, parce qu'il était à prévoir qu'il est en relation étroite avec l'acénaphtène. Nous avions réussi, il est vrai, à préparer le 1 . 8-diméthyl-naphtalène en partant du 1-méthyl-8-bromonaphtalène et en dédoublant l'halogénure de méthyl-naphtylmagnésium sous l'action du sulfate méthylique. Toutefois, le bromométhyl-naphtalène respectif étant d'un accès bien difficile, nous n'avons obtenu de 1 . 8-diméthyl-naphtalène que quelques décigrammes.

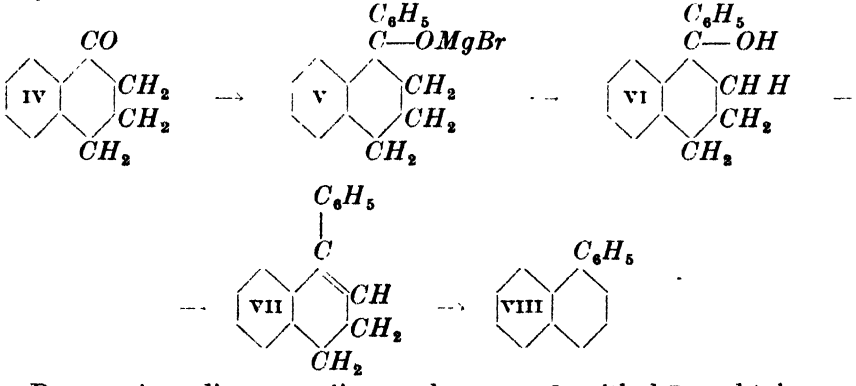
C'est pourquoi nous avons essayé ultérieurement d'arriver au 1 . 8-diméthyl-naphtalène par une autre voie, et cela en suivant la méthode employée par K. Fries et E. Hübner[1]) dans la préparation du 1-méthyl-2-naphtol et qui a fait sa preuve dans l'introduction du troisième groupe méthyle dans le 2 . 6-diméthyl-7-naphtol.[2]) A cet effet, il fallait partir, dans notre cas, du 1-méthyl-7-hydroxynaphtalène (I) et le transformer, sous l'action de la formaldéhyde, en diméthyl-dihydroxy-dinaphtyl-méthane II. On pouvait s'attendre à ce que la réduction de ce corps fournisse le 1 . 8-diméthyl-7-hydroxynaphtalène (III) qui, soumis à la distillation avec la poudre de zinc, se transformerait en 1 . 8-diméthyl-naphtalène:



Bien que nous n'ayons pas réussi à préparer le 1 . 8-diméthylnaphtalène par cette voie, nous faisons connaître les résultats obtenus, parce qu'ils paraissent présenter un certain intérêt.

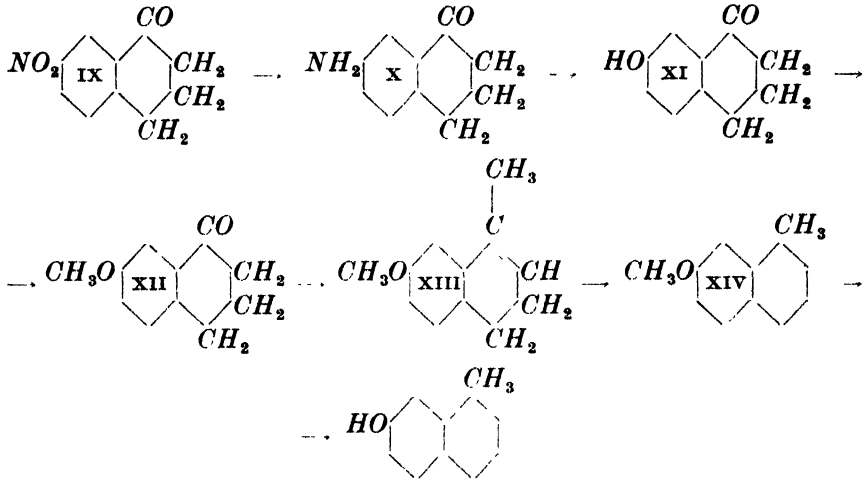
En ce qui concerne la préparation du 1-méthyl-7-naphtol, elle a été décrite par Dziewoński et Waszkowski.[3]) En opérant la sulfonation du 1-méthyl-naphtalène à 165—170°, ces auteurs assurent avoir obtenu un acide sulfonique qui, par fusion avec la potasse, fournit un 1-méthylnaphtol dont le groupe oxhydryle occupe la position 7. Bien que nous ayons répété ces essais plusieurs fois, en suivant exactement les indications des auteurs polonais, nous n'avons pas réussi à préparer le méthylnaphtol en question.

Par contre, nous avons abouti au résultat désiré par une autre voie, et cela en nous servant d'un procédé employé par Weiss et Woidich[4]) dans la préparation du 1-phényl-naphtalène. Voilà en quoi consiste ce mode opératoire: En partant du 1-céto-tétrahydronaphtalène (1-tétralone) IV, on le transforme, par action du bromure de phénylmagnésium, en dérivé V qui, dédoublé par l'eau, fournit d'abord l'alcool VI et puis, lors de la distillation avec perte d'eau, l'hydrocarbure VII. En chauffant enfin ce dernier corps avec du soufre, on obtient le 1-phénylnaphtalène VIII:

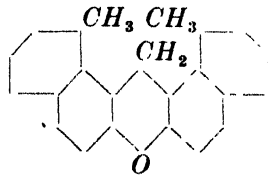


Pour arriver d'une manière analogue au 1-méthyl-7-naphtol, nous avons employé comme produit de départ la 7-nitro-1-tétralone (IX). Nous l'avons obtenue d'après Schroeter et Laves[5]) par nitration de la 1-tétralone. La réduction du produit nitré nous a fourni l'amine (X) que nous avons transformée, par diazotation et par décomposition au moyen d'eau du diazoïque obtenu, en phénol correspondant XI. Ce corps a été soumis à la méthylation au moyen du sulfate méthylique. En traitant l'éther phénolique obtenu par l'iodure de méthylmagnésium et en dédoublant le composé d'addition par l'eau, nous avons obtenu

un alcool tertiaire qui, chauffé au-dessus de 100°, perdait une molécule d'eau en donnant le 1-méthyl-7-méthoxy-3.4-dihydronaphtalène XIII. La déshydrogénation de ce dernier nous a fourni le méthyl-7-méthoxy-naphtalène XIV que nous avons désalcoylé en le chauffant avec de l'acide bromhydrique en solution acétique:



En vue de préparer le 1.1'-diméthyl-7.7'-dihydroxy-8.8'-dinaphtylméthane, nous avons essayé de condenser le 1-méthyl-7-naphtol avec la formaldéhyde, et cela soit en milieu acétique, avec addition de *HCl*, soit d'après Fries et Hübner,[6]) en solution alcoolique, en présence d'acétate de soude. La formaldéhyde n'entre en réaction qu'en milieu acide. Toutefois, la réaction est bien plus lente qu'avec le 2-naphtol non méthylé et le produit de la réaction ne répond pas à un corps dihydroxylé, car il n'est pas soluble dans les lessives alcalines. Le fait que sa solution dans l'acide sulfurique concentré présente une belle fluorescence rouge, ainsi que les résultats de l'analyse élémentaire, montrent que le corps obtenu constitue le diméthyl-naphtopyrane (le diméthyl-dinaphtylxanthène):



Cette observation est bien surprenante, car la formation d'un noyau xanthénique avec perte d'eau se fait ici à la température ordinaire,

alors que le 2 . 2'-dihydroxy-1 . 1'-dinaphtylméthane, préparé par condensation du 2-naphtol avec la formaldéhyde, ne s'anhydrise qu'aux températures plus élevées.[7]) Pour savoir si la présence du groupe méthylique en 1 exerce une influence sur l'activité chimique de l'atome d'hydrogène en position 8, nous avons essayé de transformer notre naphtol, par oxydation au moyen de chlorure ferrique, en dinaphtol correspondant. Cependant, nous avons pu constater que cette réaction se fait ici avec la même facilité qu'avec le 2-naphtol non méthylé.

La constitution de notre 1-méthyl-7-naphtol nous semble être hors de doute. Elle résulte de sa formation à partir de la 7-nitro-1-tétralone. Schroeter et Laves[6]) avaient déterminé la position du groupe nitro dans cette cétone par le fait que la solution acétique de l'acétate de son oxime, saturée de *HCl*, fournit par le chauffage le 7-nitro-1-aminonaphtalène. Ce corps est identique à la nitramine obtenue par l'un de nous en collaboration avec M. Dvořák[8]) dans la réduction partielle du 1 . 7-dinitronaphtalène. Outre cela, nous avons transformé notre méthylnaphtol en méthylnaphtylamine, et nous avons pu constater que cette amine concorde avec le produit de réduction du 1-méthyl-7-nitronaphtalène.[9]) En ce qui concerne le prétendu 1-méthyl-7-naphtol ainsi que ses dérivés, obtenus par Dziewoński et Waszkowski, le tableau ci-dessous montre que leurs points de fusion ne sont pas du tout conformes à ceux de nos corps:

	V. et Š.	D. et W.
1-méthyl-7-hydroxynaphtalène	69°—70°	104°—105°
1-méthyl-7-benzoylhydroxy-naphtalène	88°—89°	107°—108°
1-méthyl-7-aminonaphtalène	85°—86°	46°—47°
1-méthyl-7-acétaminonaphtalène	157°—158°	146°

Étant donné que les auteurs polonais n'ont pas vérifié la position du groupe oxhydryle dans leur méthyl-naphtol, il est manifeste que la constitution de leurs corps ne répond pas aux formules indiquées.

Partie expérimentale.

1-Tétralone (IV). Nous l'avons d'abord préparée d'après le brevet de G. Schroeter, [10]) c'est-à-dire, par oxydation de la tétraline au moyen de CrO_3 en milieu acétique. Au cours des essais ultérieurs, nous avons toutefois trouvé que l'on peut arriver à cette cétone par une voie moins coûteuse, en se servant de la méthode de H. Hock et W. Susemihl; [11]) nous l'avons modifiée de la manière suivante: dans un

ballon de 2 litres, chauffé dans un bain d'huile à 75°, on introduit 1 *kg* de tétraline, et on fait traverser le liquide par un courant d'air pendant 30—35 heures. Au bout de ce temps, une partie de la tétraline est transformée en peroxyde. Après refroidissement, la liqueur est transvasée dans un entonnoir à décantation, et elle est fortement agitée avec 700 *cc* de soude caustique aqueuse deux fois normale. On sépare, après repos, la couche inférieure, contenant la solution alcaline du peroxyde, et l'on épuise la tétraline restée dans l'entonnoir par une nouvelle portion de lessive 2 *n*. Les extraits alcalins sont ensuite chauffés à 60—70°, ce qui détermine la décomposition du peroxyde avec formation de tétralone. La solution se trouble et finit par laisser déposer la cétone sous forme d'une huile. Celle-ci est séparée, lavée à l'eau, desséchée et débarrassée des restes de tétraline par une distillation fractionnée. Nous avons recueilli ainsi 126 *gr* de 1-tétralone pure, passant sous 15 *mm Hg* à 137—140°.

7-Nitro-1-tétralone (IX). 146 *gr* de 1-tétralone sont dissous dans 30 *cc* d'acide sulfurique à 100%; la liqueur refroidie à —20° est additionnée, avec agitation rapide et à petite dose, d'un mélange de 65 *gr* d'acide azotique à 98% et de 150 *gr* d'acide sulfurique à 100%; on maintient la température au-dessous de —15°. La nitration terminée, on fait couler le mélange en mince filet sur de la glace. On obtient ainsi un produit jaune clair grenu qui est séparé, plusieurs fois lavé à l'eau, bien essoré et enfin séché à l'air à la température ordinaire. Cristallisé d'abord dans l'acide acétique à 75%, et ensuite dans l'alcool, avec décoloration à la carboraffine, le corps est en aiguilles jaunâtres, fondant à 104—105°.

Rendement 75 *gr*. Quant aux eaux mères, on peut en retirer encore une proportion considérable de 7-nitro-1-tétralone ainsi que de son isomère nitré en 5.

7-Amino-1-tétralone (X). On chauffe un mélange de 30 *gr* de limaille de fer, de 150 *cc* d'eau et de 3 *cc* d'acide acétique anhydre pendant 10 minutes environ à l'ébullition, et on y ajoute, à petite dose et avec agitation, 10 *gr* de 7-nitro-1-tétralone finement pulvérisée. Après 2 heures de chauffage ultérieur on rend la liqueur faiblement alcaline. Le précipité, comprenant l'amine et les sels de fer, est essoré et deux fois extrait par de l'alcool bouillant. La solution alcoolique abandonne, après refroidissement, l'amino-tétralone en beaux prismes pointus et fusibles à 140°, ce qui est d'accord avec l'observation de Schroeter.[12]) L'hydrochlorure de cette base est facilement soluble dans l'eau. Rendement 7·3 *gr* d'aminotétralone pure.

Nous avons opéré la même réduction au moyen de sulfure d'ammonium en solution alcoolique, mais l'amine obtenue ici est moins pure et le rendement ne dépasse pas 40% de la théorie.

7-Hydroxy-1-tétralone (XI). Une solution de 10 *gr* de 7-amino-1-tétralone dans 15 *cc* d'acide chlorhydrique concentré et 100 *cc* d'eau est diazotée au moyen de nitrite de soude; on ajoute un volume égal d'eau, et on dédouble le diazoïque par chauffage à 70°. Le tétralonol formé est purifié par distillation à pression réduite. Sous 12 *mm Hg* il passe à 213—215°. Il forme des prismes incolores fondant à 166°, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1942 *gr*, CO_2 0·5264 *gr*, H_2O 0·1096 *gr*.

$C_{10}H_{10}O_2$: Calculé *C* 74·1%, *H* 6·2%.
Trouvé *C* 73·9%, *H* 6·3%.

7-Méthoxy-1-tétralone (XII). On dissout 8·8 *gr* de 7-hydroxy-1-tétralone dans 50 *cc* de soude caustique aqueuse à 10%, et on ajoute par petites portions et avec agitation, 10·3 *gr* de sulfate méthylique. La liqueur alcoolique abandonne l'éther phénolique, facilement soluble dans les solvants organiques. Il cristallise dans l'éther de pétrole en lamelles héxagonales bien développées, fondant à 67—68°. Rendement 7·5 *gr*.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2185 *gr*, CO_2 0·5981 *gr*, H_2O 0·1343 *gr*.

$C_{11}H_{12}O_2$: Calculé *C* 75·0%, *H* 6·8%.
Trouvé *C* 74·7%, *H* 6·8%.

7-Méthoxy-1-méthyl-3.4-dihydronaphtalène (XIII). Une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium, préparée par dissolution de 8·3 *gr* de magnésium dans 48 *gr* d'iodure de méthyle au sein d'une atmosphère d'azote, est additionnée, goutte à goutte, de 40 *gr* de 7-méthoxy-1-tétralone dans 100 *cc* d'éther. On continue à chauffer pendant une heure, après quoi on ajoute 70 *cc* d'acide chlorhydrique à 3%. Au début, la réaction est tumultueuse par suite du dédoublement de l'iodure de méthylmagnésium en excès. La liqueur éthérée est ensuite desséchée au sulfate de sodium anhydre, et le solvant est chassé par distillation. On obtient ainsi l'alcool tertiaire qui, chauffé une demi-heure environ à 100—110°, perd une molécule d'eau et se transforme en méthoxy-méthyl-dihydronaphtalène XIII. En soumettant le produit obtenu à la distillation dans le vide, on en obtient 38 *gr* qui passent à 154—156° sous 12 *mm Hg*.

7-Méthoxy-1-méthyl-naphtalène (XIV). 37 *gr* de méthoxy-méthyl-dihydronaphtalène, additionnés de 7 *gr* de soufre en fleur, sont chauffés à 220° dans un ballon à fractionner, plongé dans un bain métallique, jusqu'à ce que le dégagement de l'hydrogène sulfuré ait cessé. La liqueur réactionnelle est alors soumise à la distillation dans le vide. La fraction passant, sous 10 *mm Hg*, entre 150 et 156° est redistillée sur un peu de sodium métallique. L'éther naphtolique obtenu cristallise dans l'alcool méthylique en écailles brillantes et fusibles à 47—48°. Sous 10 *mm Hg* il bout à 152—153°. Rendement 14 *gr*.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2028 *gr*, CO_2 0·6248 *gr*, H_2O 0·1240 *gr*.

$C_{12}H_{12}O$: Calculé *C* 83·7%, *H* 6·9%.

Trouvé *C* 84·0%, *H* 6·8%.

1-Méthyl-7-hydroxynaphtalène (I.). 20 *gr* de 7-méthoxy-1-méthyl-naphtalène sont chauffés pendant 5 heures à reflux avec 100 *cc* d'acide acétique anhydre et 20 *cc* d'acide bromhydrique (d = 1·49). On rend ensuite la solution alcaline, et on la débarrasse des restes de l'éther naphtolique par épuisement à l'éther. Le naphtol obtenu est précipité par l'acide chlorhydrique et purifié par une distillation dans le vide. Sous 10 *mm Hg*, il bout à 176°. Cristallisé dans l'eau, il est en aiguilles incolores, fondant à 69—70°. Rendement 14 *gr*.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1921 *gr*, CO_2 0·5884 *gr*, H_2O 0·1116 *gr*.

$C_{11}H_{10}O$: Calculé *C* 83·6%, *H* 6·3%.

Trouvé *C* 83·5%, *H* 6·5%.

1-Méthyl-7-benzoylhydroxy-naphtalène. Ce corps a été préparé, à partir du naphtol correspondant, par action du chlorure de benzoyle en solution alcaline. Il cristallise dans l'alcool en lamelles, dans la benzine de pétrole (éb. 60—80°) en prismes plats, fondant à 88—90°.

1-Méthyl-7-aminonaphtalène. 2 *gr* de méthyl-naphtol, 15 *cc* d'ammoniaque concentrée et 3·5 *gr* de sulfite d'ammonium solide sont chauffés, en tube scellé, pendant 10 heures à 170°. Le produit réactionnel est séparé par essorage et purifié par distillation avec la vapeur d'eau. On obtient ainsi l'amine en aiguilles incolores plates, fusibles à 85—86°. Le corps cristallise bien dans l'alcool méthylique.

Dosage d'azote:

Substance: 15·980 *mgr*, *N* 1·45 *cc* (18°, 738 *mm*).

$C_{11}H_{11}N$: Calculé *N* 8·9%.

Trouvé *N* 9·1%.

Le *1-méthyl-7-acétamino-naphtalène* obtenu par acétylation de l'amine précédente, cristallise dans le benzène en lamelles brillantes, fondant à 157—158°. Il ne montre pas de dépression du point de fusion avec la méthyl-acét-naphtalide préparée à partir du 1-méthyl-7-nitronaphtalène.[9])

1-Méthyl-7-hydroxy-8-(4-nitrobenzène-azo)-naphtalène. La *p*-nitraniline diazotée fournit avec une solution alcaline de 1-méthyl-7-naphtol un colorant rouge; celui-ci cristallise dans le nitrobenzène en aiguilles rouge clair, fondant à 262—263°. Le corps est peu soluble dans le benzène, dans l'alcool et dans l'acide acétique anhydre.

Dosage d'azote:

Substance: 19·913 *mgr*, *N* 2·45 *cc* (20°, 739 *mm*).

$C_{17}H_{13}O_3N_3$: Calculé *N* 13·7%.
Trouvé *N* 13·7%.

Diméthyl-dinaphtopyrane. 5 *gr* de 1-méthyl-7-naphtol sont dissous dans 60 *cc* d'acide acétique à 50%; la solution refroidie à 30° est additionnée de 2·9 *cc* de formaldéhyde à 40%. Après refroidissement à la température ordinaire, on ajoute 4 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. Après une demi-heure environ la liqueur laisse déposer un produit rosâtre que l'on essore après 24 heures. Le corps obtenu cristallise dans la pyridine en longues aiguilles incolores, fusibles à 216—217°. Il est très peu soluble dans le benzène et dans l'acide acétique anhydre, insoluble dans les lessives alcalines. La solution dans l'acide sulfurique concentré est vert jaunâtre avec une belle fluorescence rouge, ce qui révèle la présence d'un noyau xanthénique.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2196 *gr*, CO_2 0·7174 *gr*, H_2O 0·1108 *gr*.

$C_{23}H_{18}O$: Calculé *C* 89·03%, *H* 5·81%.
Trouvé *C* 89·09%, *H* 5·60%.

1. 1'-Diméthyl-7. 7'-dihydroxy-8. 8-dinaphtyl. La solution de 1·5 *gr* de 1-méthyl-7-naphtol dans 60 *cc* d'eau est chauffée à l'ébullition et additionnée, à petite dose, de 2·8 *gr* de chlorure ferrique dans 6 *cc* d'eau acidulée avec *HCl*. L'oxydation est favorisée par agitation; elle est terminée au bout d'une demi-heure. Au cours de la réaction les gouttes huileuses disparaissent et la liqueur laisse déposer un produit foncé. Cristallisé dans le xylène, le dihydroxy-dinaphtyle est en lamelles incolores, fondant à 238—239°.

En terminant, nous sommes très heureux de pouvoir remercier ici M. M. K. Dziewoński et G. Schroeter qui ont eu la bonté de mettre à notre disposition les descriptions détaillées de la sulfuration du 1-méthyl-naphtalène et de la nitration de la 1-tétralone.

Laboratoire de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) *Ber.* 1906, *39*, 435.
[2]) *Collection* 1932, *4*, 25.
[3]) *Bull. Académie Polonaise* 1929, p. 604.
[4]) *Monatsh.* 1925, *46*, 453.
[5]) *Ber.* 1930, *63*, 1317.
[6]) *Ber.* 1906, *39*, 439.
[7]) Voir Fosse, *Bull. Soc. chim.* 1902, *27*, 496; *Ann. Chim.* 1904 [8] *2*, 233, 289. Gomberg et Cone, *Annalen* 1910, *376*, 195.
[8]) *Bull. Soc. chim.* 1923, *33*, 330.
[9]) *Collection* 1929, *1*, 514.
[10]) Friedlaender XIV, 491.
[11]) *Ber.* 1933, *66* ,61.
[12]) *Ber.* 1930, *63*, 1319.

ON THE LINEAR CRYSTALLIZATION VELOCITY OF CATHODIC COPPER IN ELECTROLYSIS OF COPPER SULPHATE SOLUTIONS

by A. GLAZUNOV and A. ROŠKOT.*)

In determining the linear crystallization velocity (CV) of cathodic copper deposited from a solution of cupric sulphate we used the same arrangement as was already described in a paper by Glazunov, Rada and Balcar[1]) concerning the CV of silver precipitated from

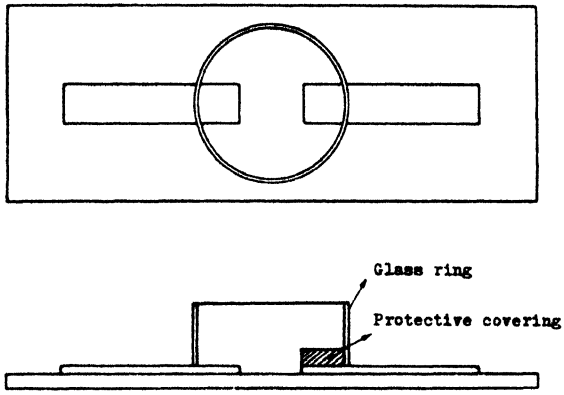


Fig. 1.

a silver nitrate solution, the method of measurement being also the same. Because in working with a small amount of the electrolyte between two glass plates the cathode space is easily exhausted of the metal, we worked exclusively with a little trough standing on a glass plate (Fig. 1). Only a few parallel experiments were made in order to compare the values of CV in both instances.

However, in using the trough other difficulties arise: the layer of copper deposited has the same thickness as the cathode only in the

*) Published in Czech in *Chem. Listy* 1932, *26*, 308.

[1]) *Chem. Listy* 1932, *26*, 12.

beginning of the electrolysis; after some time its growth is no more entirely horizontal, the active surface of the cathode becoming larger, and this again being accompanied by a fall in current density.

The influence of this phenomenon was eliminated, however, by making the measurement in the shortest time possible, within which the surface of the cathode could be considered as unchanged. The way in which the measurements were made being uniform, the phenomenon could not have any influence on the shape of the curves.

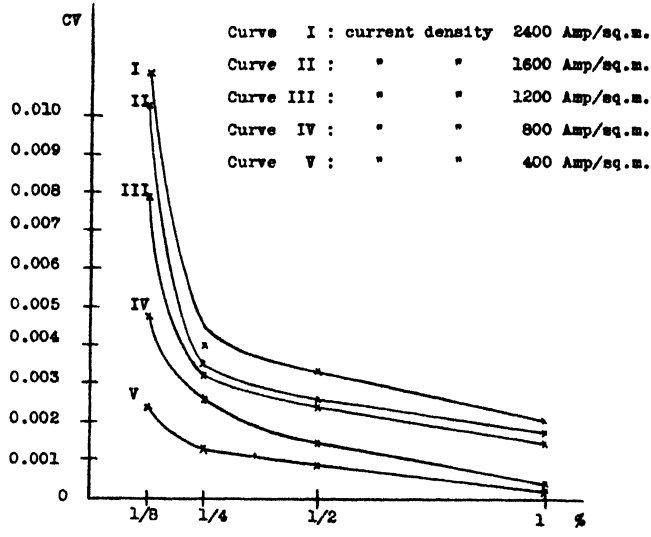


Fig. 2.

The temperature of the experiments performed at concentrations of $^1/_8$ to 5% of cupric sulphate was practically constant at about 18° C. The current density was varied within the interval of 240—2800 Amp./sq. m. A copper anode and a platinum cathode were used.

The results of measurements are summarized in the accompanying Table.

The influence of the change in current density on the CV at different constant concentrations is described in Fig. 2. It is seen that the linear crystallization velocity increases with the rise of current density, however, the rate of this increase diminishes slowly with further rise in current density.

Table.

Current density in Amp./sq. m.	Time in min.	Observed growth in *mms*	Actual growth in *mms*	$CV \times 10^8$ *mms*/sec.	Concentr. in %	Note
400	3	15	0·428	237	1/8	
800	3	30	0·857	476	1/8	
1200	3	50	1·430	794	1/8	
1600	3	65	1·857	1030	1/8	
2400	3	70	2·000	1110	1/8	
400	3	8	0·228	127	1/4	
800	3	16	0·456	254	1/4	
1200	3	20	0·571	318	1/4	
1600	3	22	0·628	349	1/4	
2400	3	25	0·714	397	1/4	
400	3	5	0·143	79·5	½	
800	3	9	0·257	143	½	
1200	3	15	0·428	237	½	
1600	3	16	0·457	254	½	
2400	3	21	0·600	333	½	
400	3	1·5	0·0428	23·8	1	
800	3	2·5	0·0714	39·6	1	
1200	3	9	0·257	143	1	
1600	3	11	0·314	174	1	
2400	3	13	0·371	206	1	
800	60	2	0·0571	1·58	2	
1600	15	4	0·111	12·2	2	
2000	15	5·5	0·128	14·2	2	
2800	10	6	0·171	28·5	2	
240	852	5	0·142	0·277	5	
1600	26	1·75	0·050	3·2	5	
2000	20	2·5	0·0714	5·1	5	
2800	23	3	0·0857	6·21	5	
1600	5	22	0·630	210	1/4	
800	8	14	0·400	83·5	1/4	
2400	4	16	0·457	190	½	
2400	0·17	7	0·200	188	½	
400	30	4	0·114	6·35	½	
3600	8	26	0·743	155	½	
320	10	5	0·143	23·8	½	+ gelatine
320	10	8	0·233	38·8	½	
2400	60	2	0·0571	1·59	4	
2400	60	1	0·0291	0·816	4	+ gelatine
400	2	40	1·142	351	1/8	
1600	3	20	0·571	310	2	
1200	5	35	1·000	345	4	

The reaction of the solution was neutral throughout; for all measurements a magnification of × 35 was employed.

The influence of concentration on the CV at different, but constant current densities is apparent from Fig. 3. As could be expected, the CV of the cathodic deposit fell with increasing concentration of the solution, first rapidly and then more slowly.

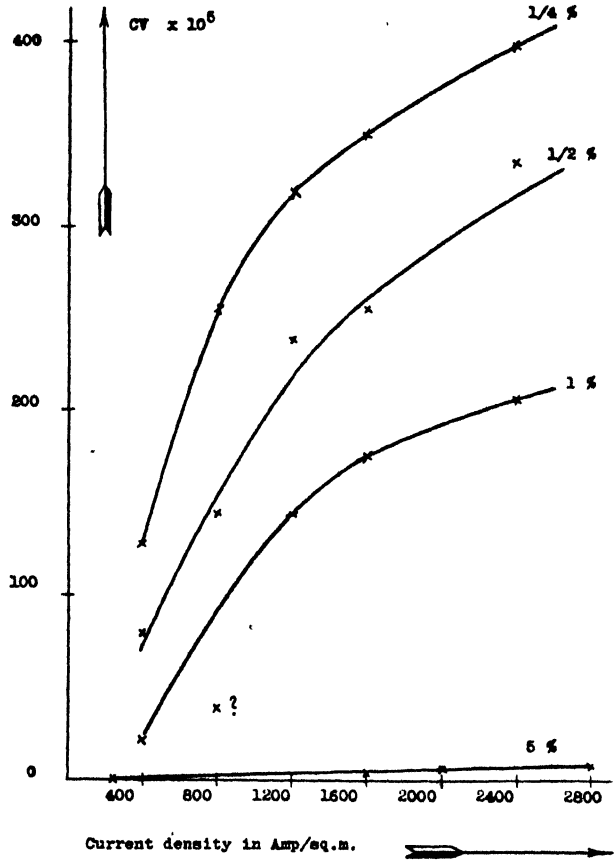


Fig. 3.

An addition of gelatin to the electrolyte, i. e. an increase of its viscosity diminishes the linear crystallization velocity — the other factors having the same values — this decrease causing formation of a finer deposit. The character of the deposit obtained under different conditions is seen from the accompanying micro-photographs Fig. 4 and 5.

For comparison the form of a sediment obtained between two glass plates is shown in Fig. 6. It is self-evident that the velocity

is greater in this instance, the other conditions of electrolysis being the same (because of the rapid exhaustion of copper ions in the cathode space). The difference amounts to as much as 30% of the original value measured.

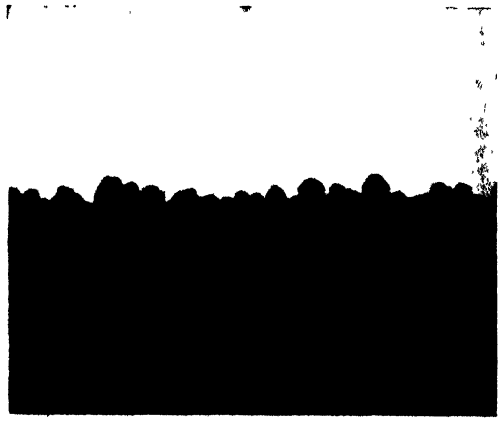


Fig. 4.
Current density 2400 Amp./sq. m, concentration 4%, without gelatin.

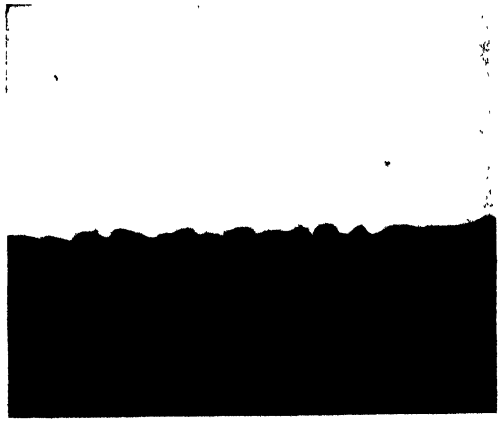


Fig. 5.
Current density 2400 Amp./sq. m, concentration 4%, with gelatin.

In comparing the results given with the crystallization velocity of silver, separating under the same conditions from a silver nitrate solution, we see that the *CV* of copper is 10 to 20 times greater than

the *CV* of silver; this could be expected, because, as is known, the cathodic deposit of silver growing from a silver nitrate solution is

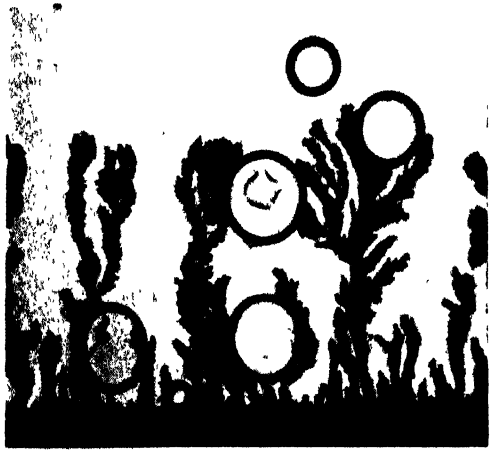


Fig. 6.
Current density 1200 Amp./sq. m, concentration 4%.

in the form of needles, whereas copper gives a compact deposit from a solution of cupric sulphate.

Institute of theoretical metallurgy,
High School of Mines, Příbram, Bohemia.

NEW BOOKS.

J. Heyrovský: Použití polarografické methody v praktické chemii (Applications of the polarographic method in practical chemistry). Edited by the Czechoslovak association for investigation and testing of technically important materials and constructions, with the aid of the Czechoslovak Ministry of Public Works, Prague, 1933. With 86 figures and 4 tables. Pp. 135. — Kč 30·—.

This is a highly authoritative monograph on the polarographic method written by its originator for the benefit of those who are in need of a reliable guide in the rapidly developing field of application of this beautiful electro-analytical method. The book is aptly dedicated to the memory of the author's teacher, the late Prof. B. Kučera, who studied the electro-capillarity of mercury by means of the mercury dropping electrode, and, some fourteen years ago, encouraged his inquisitive pupil to investigate the behaviour of this electrode from other points of view. Heyrovský soon discovered that the current flowing through the dropping electrode is a very delicate and precise means for characterizing the diverse reduction processes going on in the surface of this electrode when used as cathode, and for disclosing their mechanism. Since that time the author has considered the mercury dropping cathode as the ideal electrolytic instrument with an unlimited possibility of application in theoretical as well as in practical electro-chemistry, and hopes to show in his book, how far this expectation is justified — at least where we are concerned with the practical side of the subject.

Many important results of the work of the author and his school at the Charles' University of Prague are well known to the readers of this journal; it must thus suffice to state briefly the contents of the book. In the first theoretical chapter the author treats of the principles of electrolysis with the mercury dropping cathode (measurement of the current, advantages connected with the use of the mercury dropping cathode, shape of the current-voltage curves, displacement of these curves with the change of concentration and with that of the galvanometer sensitivity, the normal and the molar deposition and reduction potentials which are summarized in three tables as far as they are already known). The second chapter contains a description of the "polarograph", an apparatus for automatic registration of the current-voltage curves. In the third chapter the author describes all the other appliances necessary for performing this kind of electrolysis, giving many important practical hints as to the necessary characteristics of the galvanometer to be used for this purpose, as to the preparation and filling with mercury of the capillaries, preparation of purest electrolytic hydrogen etc. In the fourth chapter directions are given for performing the electrolysis properly, a special emphasis being laid on the possible sources of disturbances and their avoidance. In the fifth chapter some further fundamental results of polarographic researches are treated, such as reduction by stages, maxima on the current-voltage curves, the reduction of

anions, the influence of temperature and the limits of the sensitivity of the method. In the sixth chapter the author discusses the signifiance of the polarographic method for chemical analysis, its application in the general analysis (systematic analysis of cations, analysis of reducible inorganic anions, reduction of molecular inorganic as well as organic compounds) and catalyzed electro-reduction. The last chapter treats of some special instances of the practical application of the polarographic analysis, for instance in controlling the purity of laboratory reagents and pharmaceutical preparations, in physiological and medical chemistry, in sugar, fermentation and petroleum chemistry, the determination of oxygen in technical gases and waters, in ceramics, in the technology of nitrogen compounds, in the investigation of the adsorption of dyes on charcoal, to the coagulographic control of clarification of supply water. Finally some uses of the polarograph without the mercury dropping cathode for potentiometric and conductometric purposes are described.

The numerous illustrations, are very instructive, especially the "polarograms", which, being obtained automatically and eliminating thus the personal equation constitute one of the greatest advantages of this exquisite electroanalytical micro-method, its other merits being a high sensitivity, rapidity and, last but not least, the possibility of repeating the analysis with the same sample of solution as often as one likes or needs, the solution not undergoing any change whatever thereby.

A full list of the organic substances hitherto investigated is appended, stating which of them can and which cannot be recognized and determined by polarographic analysis. The book contains also a complete bibliography of publications dealing with the polarographic method. (To the end of 1932, 139 communications.)

The author may be warmly congratulated on this highly individual production, which is worth translating into a world language. It can be recommended without reserve to the widest possible circle of chemists. Those readers whose interst is chiefly confined to theory will await with impatience a more detailed survey of the results of the researches of the author's school from the standpoint of theoretical electrochemistry. *A. Šimek.*

ERRATA.

Dans le travail de

O. Tomíček et Z. Rektořík: Sur le dosage argentométrique du nitroprussiate (p. 129, No. 3, année V)

au lieu de		lire
$7{\cdot}8 \times 10^{-13}$		$7{\cdot}8 \times 10^{-15}$
	p. 129 ligne 12 d'en bas	
	p. 131 ligne 3 d'en bas	
	p. 135 ligne 7 d'en haut.	

Vychází měsíčně. — Odp. redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský
Tiskne „Politika" v Praze. — Novinová sazba povolena řed. pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929

THE CONSTITUTION OF CERTAIN ACENAPHTHENE SULFONIC ACIDS.*)

By MARSTON T. BOGERT and RICHARD B. CONKLIN.

Introductory.

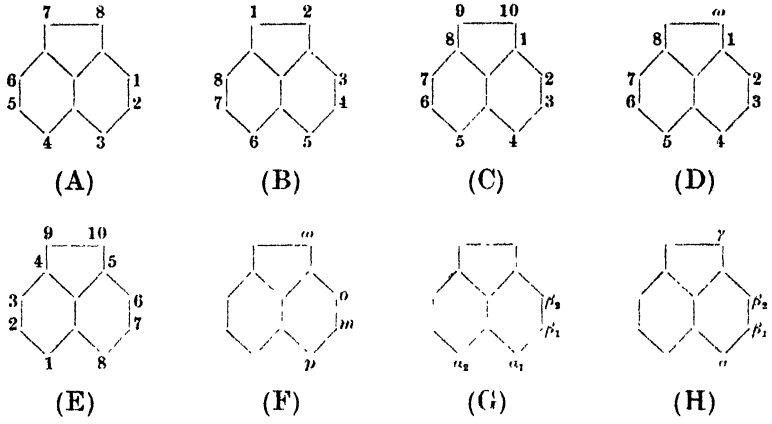
The justification for this investigation lay in the fact that we were desirous of synthesizing some new types of acenaphthene derivatives which seemed likely to be most easily accessible through the nitrosulfonic acids, and the literature of these acids was so confusing and apparently contradictory that it became necessary first to make sure of the structure of the particular nitrosulfonic acid required for our work.

These conflicting statements in the literature have been rendered still more puzzling and annoying by the existence of so many different systems of numbering the acenaphthene nucleus, and the uncertainty, particularly in the case of the various abstract journals, as to whether the system which appears in the abstract examined is that of the original article, of the abstract journal consulted or, where abstracts are exchanged between countries, of the abstracting journal of some other country.

As an illustration of this, the October 20, 1931 issue of *Chemical Abstracts*, on p. 5419 prints a resumé of an article by Dziewonski, Grünberg and Schoenowna. This resumé is entitled "Acenaphthenesulfonic acids. I. Derivatives of 3-acenaphthenesulfonic acid." This leaves the reader in doubt as to whether the system of numbering used in this title is that of Dziewonski or that of *Chemical Abstracts*, for the 3-sulfonic acid of the former is the 1-sulfonic acid of the latter. In this particular case, the acid described is the 3-sulfonic acid of the Dziewonski system and until the reader looks it up he will not know to what it corresponds in the *Chemical Abstracts* system.

*) This investigation could not have been completed without the financial aid received from the trustees of the Joseph Henry Fund of the National Academy of Sciences, U. S. A., to whom we are most grateful. — M. T. B. and R. B. C.

The following systems have been encountered in the literature:



The one used in this article is that shown above as (A), which is the system employed by *Chemical Abstracts* and by Richter's "Lexikon".

Even the literature of the simple acenaphthene monosulfonic acids is puzzling and controversial. Inasmuch as the establishment of the constitution of a nitrosulfonic acid includes the determination of the location of the sulfo group, it is appropriate to summarize here briefly the evidence in favor of the structures now assigned to the two acenaphthene monosulfonic acids with which our work was more immediately concerned. It should be borne in mind also that it is reasonable to assume that the acenaphthene nucleus will behave towards most ordinary substituents in the same way as the naphthalene nucleus itself, which means, in the case of sulfonation, for example, *alpha*-substitution at low temperatures and *beta*- at high, an assumption which has been confirmed by recent studies in this field.

Much of the proof of structure in the acenaphthene field rests upon that of the nitro derivative formed when acenaphthene is nitrated at 10—18° in acetic acid solution.

Blumenthal[1]) was the first to use oxidation of the methylene groups to show whether substitution had taken place in these groups or in the aromatic nucleus. Graebe[2]) applied this to the determination of the constitution of the above nitro acenaphthene and found that it was oxidized readily to a nitronaphthalic acid which was reduced to the corresponding aminonaphthalic acid. The sodium salt of this amino acid, distilled with calcium hydroxide, yielded *alpha*-naphthylamine, thus locating the nitro group in the original nitro acenaphthene as at 3 (or 4, which is of course identical).

As this proof of structure is clear, we also have used it as the basis for some of our own deductions as to structure, but we have been able as well to verify its accuracy in other ways described beyond.

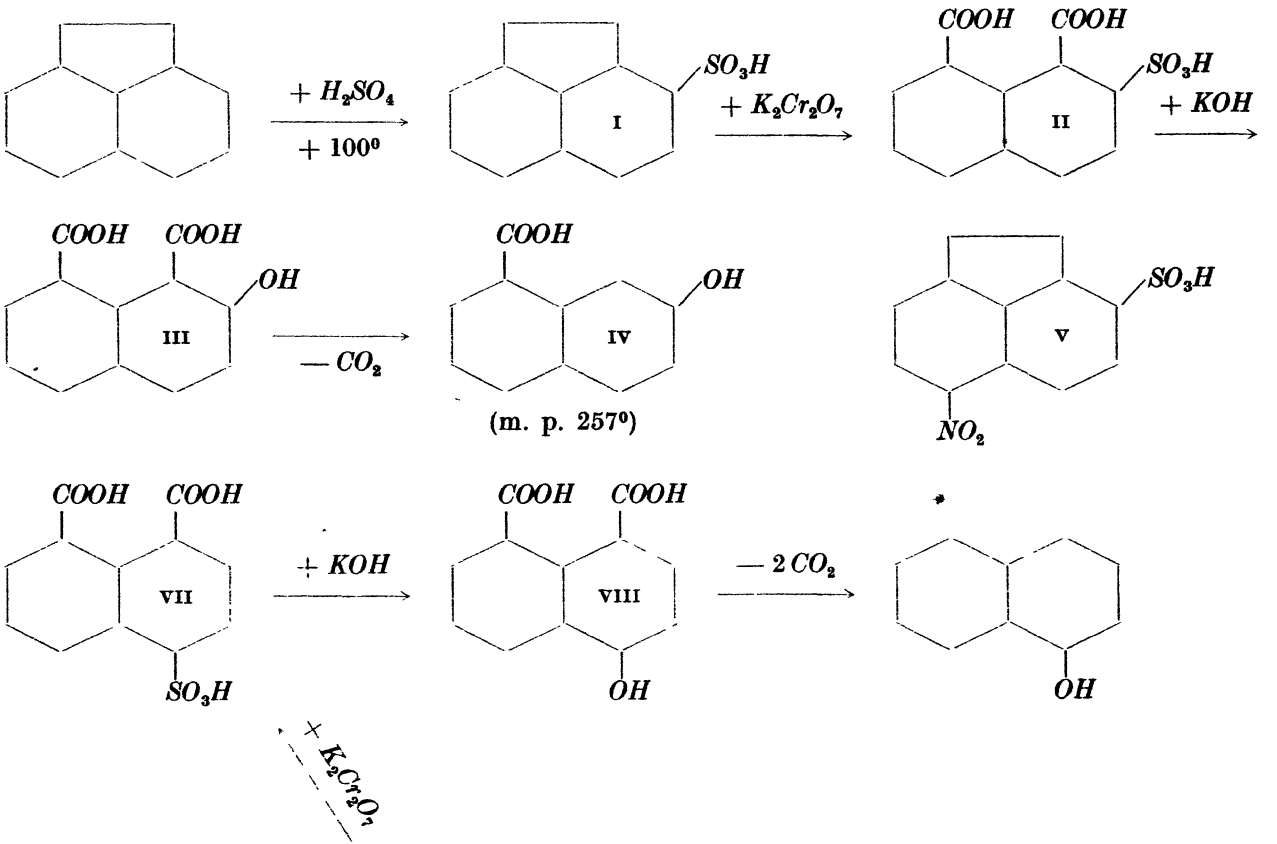
1-Sulfonic Acid (I) (amide, m. p., 196—199°). — This is the acid which results when acenaphthene is heated with concentrated sulfuric acid at 100°. It was described first by Oliveri-Mandala[3]) and was later studied by Dziewonski and Stolyhwo,[4]) who prepared the amide. Oliveri-Mandala oxidized it to a sulfo-*peri*-naphthalic acid (II), fused the latter with moist potassium hydroxide at 240—250° and obtained an acid, m. p. 257°, which Dziewonski and his co-workers[5]) subsequently proved to be the 7-hydroxynaphthoic (IV).

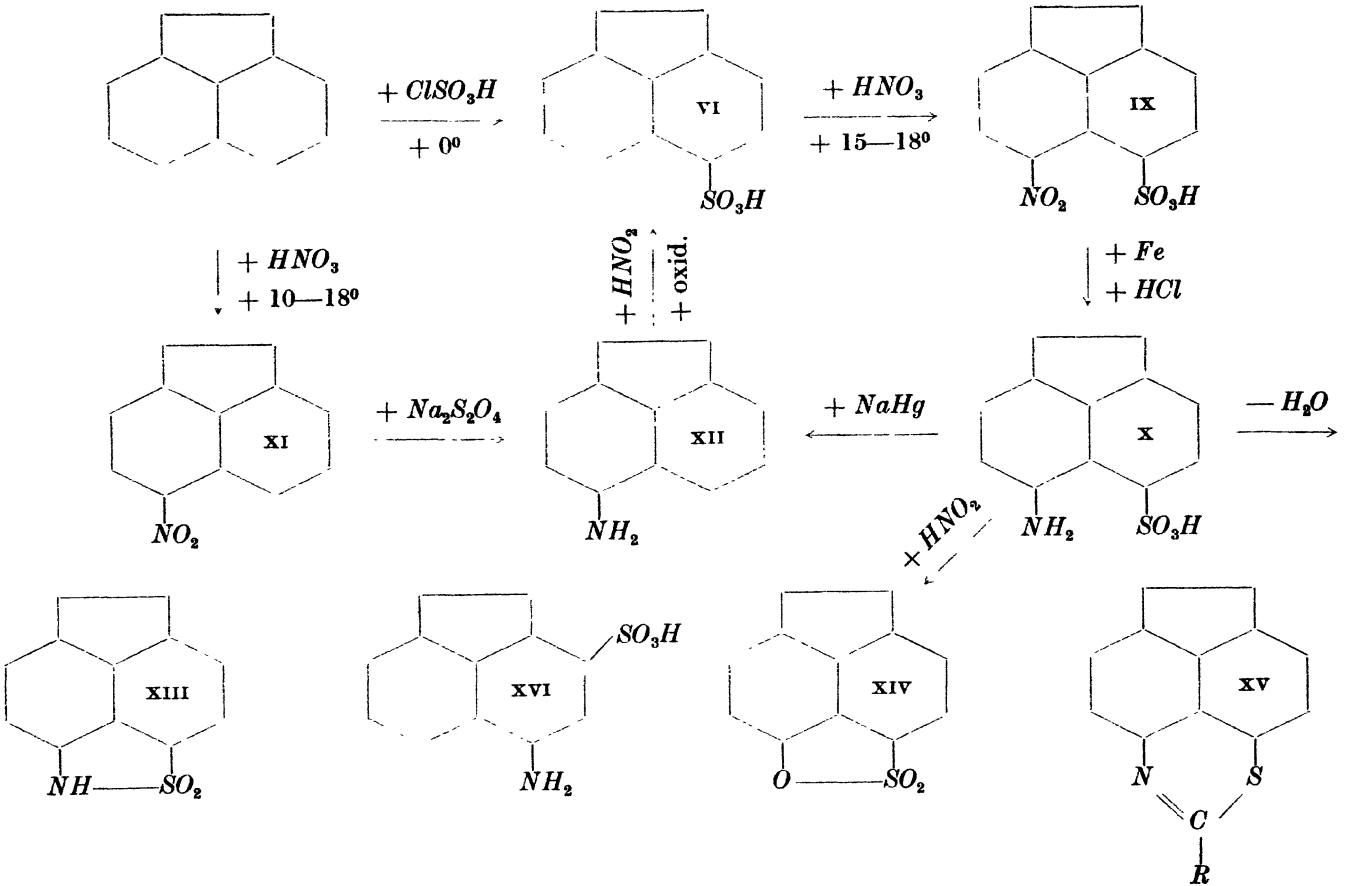
Based upon the work of Graebe[2]) with 3-bromo, and of Crompton and Cyriax[6]) with 3-chloro acenaphthene, this sulfonic acid was formerly believed to be the 3-sulfonic acid and this belief was further strengthened by the work of Morgan and Yarsley,[7]) who sulfonated acenaphthene at 100°, nitrated the product, reduced the nitro to the aminosulfonic acid, diazotized this, boiled the diazo compound with hydrochloric acid, and stated that they obtained a sultone (XIV). The formation of this sultone is mentioned only in the introductory portion of their paper. They give no directions or experimental data whatever for its preparation, no m. p. or analysis of their product.

According to Dziewonski and Orzelski,[8]) this nitrosulfonic acid of Morgan and Yarsley was probably the 4-nitro acenaphthene-1-sulfonic acid (V), from which of course no sultone should be formed by conversion into the corresponding hydroxysulfonic acid.

Dziewonski, Galitzerowna and Kocwa[5]) also showed that Graebe's analytical calculations for the acid, m. p. 257° (IV), were wrong and that Crompton and Cyriax worked with what must have been very impure materials. Dziewonski and Zakrzewska-Baranowska[9]) followed this up by proving that when pure 3-halogeno acenaphthenes were used, the results claimed by these investigators could not be duplicated.

The clouds thus thrown upon the previously accepted structure of this acid, a structure which Dziewonski[4]) himself had upheld, and particularly the production of the 7-hydroxynaphthoic acid from it, as noted above, together with other evidence which need not be reviewed here, convinced Dziewonski that this acid was really the 1-sulfonic and not the 3-sulfonic derivative, a conclusion which is strongly supported by our own experimental work recorded beyond.


+ H_2SO_4
+ 100°
SO_3H
I
+ $K_2Cr_2O_7$
COOH COOH
SO_3H
II
+ KOH
COOH COOH
OH
III
— CO_2
COOH
OH
IV
(m. p. 257°)
SO_3H
V
NO_2
COOH COOH
VII
SO_3H
+ KOH
COOH COOH
VIII
OH
— 2 CO_2
OH
+ $K_2Cr_2O_7$


+ ClSO3H
+ 0°
VI
SO3H
+ HNO3
+ 15—18°
IX
NO2
SO3H
+ HNO3
+ 10—18°
+ HNO2
+ oxid.
+ Fe
+ HCl
XI
NO2
+ Na2S2O4
XII
NH2
+ NaHg
X
NH2
SO3H
— H2O
+ HNO2
XIII
NH
SO2
XVI
SO3H
NH2
XIV
O
SO2
XV
N
S
C
R

3-Sulfonic Acid (VI) (amide m. p. 222—223°). — Kalle and Co.[10]) treated acenaphthene with chlorosulfonic acid, in an inert solvent (nitrobenzene, $CHCl_3$, $C_2H_2Cl_4$, etc.), at 0—3°, and obtained a compound which they regarded as the 7-sulfonic acid.

Dziewonski and Stolyhwo[4]) oxidized this to a sulfo-*peri*-naphthalic acid (VII), which yielded 4-hydroxy-*peri*-naphthalic acid (VIII) when fused with moist potassium hydroxide, thus indentifying the initial compound as the 3-sulfonic acid.

We are now able to support Dziewonski's conclusion concerning the structure of this acid, by a series of reactions which do not include any caustic alkali fusions (a cause of error in some of the previous work). These reactions consisted in the conversion of the sulfonic acid to its methyl ester and the preparation of the identical methyl ester from the 3-amino acenaphthene, the steps being the following:

$$\begin{array}{ccccc} R.NO_2 & \dashrightarrow & R.NH_2 & \longrightarrow & RSO_2H \\ & & & & \downarrow \\ RSO_3Na & \longrightarrow & \boxed{RSO_3Me} & \dashrightarrow & RSO_3Na \end{array}$$

The sodium sulfonates produced in the two series are, of course, also identical, but this identity is not so easily established as in the case of the methyl ester which has a definite melting point.

An attempt was made to prove the same thing in a somewhat different way, by comparing the sulfonamide prepared from the sulfonic acid with that obtained from 3-amino acenaphthene, as follows:

$$\begin{array}{ccc} RSO_3Na & \dashrightarrow & RSO_2Cl \\ RNH_2 & \dashrightarrow & RSO_2H \end{array} \dashrightarrow \boxed{RSO_2NH_2}$$

These experiments failed because we were unable to convert the ferric sulfinate by ammonia and sodium hypochlorite into the sulfonamide by the method of Thomas.[11])

4-Nitro- and 4-Amino-3-sulfonic Acid (IX and X). — An application was filed in Germany, July 24, 1926, and in England, July 23, 1927, for the manufacture of the *peri*-nitroacenaphthene carboxylic and sulfonic acids. The complete specification[12]) was issued in England, December 8, 1927.

In the United States, a similar patent[13]) was taken out in 1929, in the name of Wilhelm Eckert, which covered only the *peri*-nitro and amino carboxylic acids and made no reference to the sulfonic acids.

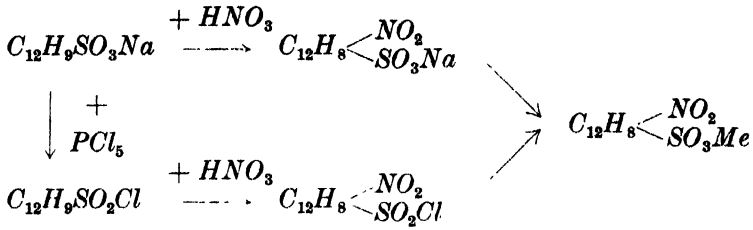
The early applications for the Brit. Pat. mentioned the preparation of the *peri*-nitrosulfonic acid by sulfonation of acenaphthene at low temperature, followed by nitration of the product also at low temperature, and reduction of the nitro to the *peri*-aminosulfonic acid. It was further stated that during the acid reduction of the nitrosulfonic acid water was eliminated with ring closure and formation of the sultam (XIII), but no details of any kind were given. In the complete specification as finally granted, it was merely stated that the *peri*-nitro sulfo could be obtained in good yield from the 3-sulfo acid, and this *peri*-derivative was not specifically mentioned or described elsewhere in the patent, which was devoted mainly to the *peri*-nitro- and aminocarboxylic acids.

Fleischer and Schranz,[14]) by direct sulfonation of 3-amino acenaphthene, obtained what they believed to be the 3-amino-4-sulfonic acid (X) because it coupled with diazo compounds. Morgan and Yarsley,[7]) however, found it impossible to convert it into a sultone, and were of the opinion that it was more probably the 3-amino-1-sulfonic acid (XVI). They failed to support this, however, by elimination of the amino group and identification of the acenaphthene sulfonic acid so formed.

In the experiments which we have described beyond, the acenaphthene was sulfonated at 0° with chlorosulfonic acid, the sulfonic acid (VI) so obtained was nitrated at 15—18°, the nitrosulfonic acid (IX) reduced to the aminosulfonic (X) and the sulfo group removed by the action of sodium amalgam[15]),[16]),[4]),[8]),[17]), leaving an amino acenaphthene (XII) identical in all respects with the amino acenaphthene (XII) obtained by reduction of 3-nitro acenaphthene (XI). If the structure of 3-nitro acenaphthene is accepted as satisfactorily established, it follows that the nitro group in our nitrosulfonic acid (IX) must be at 3. But even were the structure of the 3-nitro acenaphthene unknown, the evidence which we submit beyond for the structure of the 3-nitro-4-sulfonic acid (IX) carries with it also the proof of the constitution of both the 3-nitro acenaphthene (XI) and the acenaphthene 3-sulfonic acid (VI).

Experiments were also carried out whose object was the preparation of the methyl 4-nitro-3-sulfonate, so as to compare its melting point with that of other methyl nitrosulfonates of acenaphthene, to use it as a derivative of definite melting point for the identification of the nitrosulfo acid and of its acid chloride, and to prove that whether the free 3-sulfonic acid or its acid chloride was nitrated the nitro group entered the other *peri*-position.

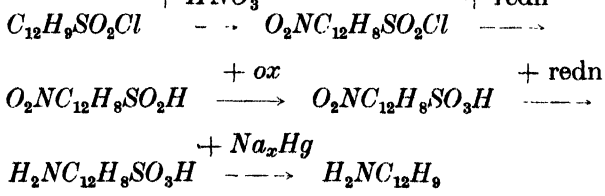
The steps by which it was sought to prove this were the following:



As yet, we have not succeeded in completing this proof. Although the nitrosulfonchloride was prepared by nitration of the sulfonchloride in acetic anhydride solution, the sodium nitrosulfonate in contact with phosphorus chlorides either failed to react or decomposed with formation of tars. The behavior of sodium 1, 8-nitronaphthalene sulfonate[18]) with phosphorus halides is much the same as that of this analogous acenaphthene salt.

Similar results were obtained when either the sodium or the barium salt of the nitrosulfonic acid was treated with methyl sulfate. Neither could the methyl nitrosulfonate be secured from the nitrosulfonchloride by boiling with absolute methyl or ethyl alcohols, by treating with sodium methylate in absolute methyl alcohol solution,[19]) nor by the action of aluminum ethylate in absolute alcoholic solution.

This attack having failed, recourse was had to the method already outlined for proving the location of the nitro group in the nitrosulfonic acid itself. This involved the reduction of the nitrosulfonchloride to the nitrosulfinic acid, oxidation of the latter to the nitrosulfonic acid, reduction of the aminosulfonic and elimination of the sulfonic group by the action of sodium amalgam. The product was 3-amino acenaphthene, identical with that obtained from the free nitrosulfonic acid or by reduction of 3-nitro acenaphthene. In the original nitrosulfonchloride the nitro group must, therefore, have been in the other *peri*-position.



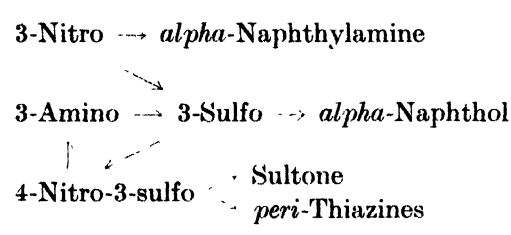
In the nitration of the sulfonchloride an isomeric nitro derivative was isolated, which has not been further studied, but may be the 5-nitro-3-sulfonchloride.

It is possible that isomers were also formed in small amounts in the nitration of the sodium 3-sulfonate and escaped in the mother-liquors which were not worked over.

It is of interest to point out that, whereas the nitration of the 3-sulfonic acid at low temperatures gives the 4-nitro derivative, Dziewonski and Orzelski[9]) have come to the conclusion that sulfonation of the 3-nitro derivative at low temperatures gives the 5-sulfonic acid. From this 4-aminoacenaphthene-3-sulfonic acid and nitrous acid, by a process analogous to that used by Erdmann[20]) for the preparation of the naphthosultone, the corresponding acenaphthosultone (XIV) was obtained, thus proving conclusively that the amino group, and hence the antecedent nitro group, must have been in the *peri*-position to the sulfo group, i. e. at 4.

In further support of this conclusion, the synthesis of *peri*-thiazines (XV) from the 4-nitro-3-sulfonchloride has been completed and will be described in another paper.

Summing up our proof, then, of the constitution of these acenaphthene derivatives, and omitting the intermediate steps, it is as follows:



Experimental.

3-Nitroacenaphthene (XI) was prepared by the method of Sachs and Mosebach,[21]) as modified by Morgan and Stanley,[22]) with a few minor changes. The yield was 74%, m. p. 103° (corr.). Morgan and Stanley recorded the m. p. of their product as 106°. It was found much easier to purify the amine than to carry further the purification of this nitro derivative.

3-Aminoacenaphthene (XII). — The 3-nitro acenaphthene was reduced with $Na_2S_2O_4$, as described by Fleischer and Schranz;[14]) yield, approximately 80%; m. p., 107·5° (corr.), compared with a m. p. of 108° given by Morgan and Stanley.[22])

This same compound was obtained by the action of 5% sodium amalgam upon an aqueous solution of sodium 3-amino-4-sulfonate; yield, 82% (before final purification), m. p., 107·5° (corr.); mixed with

the above reduction product of 3-nitro acenaphthene, no change in melting point occurred.

Acenaphthene-3-sulfinic Acid, $C_{12}H_9SO_2H$. — 3-Amino acenaphthene was diazotized at 0—5° and converted into the sulfinic acid by the action of SO_2 in the presence of copper powder.[23]) The acid was extracted from the copper by dilute ammonium hydroxide and precipitated at 5° with concentrated hydrochloric acid, or it was precipitated as the insoluble stable orange ferric salt.

A still more convenient method for the preparation of the acid consisted in the reduction of the sulfonchloride by sodium sulfite and sodium bicarbonate.

The free acid formed very unstable colorless needles. On drying, or even on recrystallization, it decomposed, apparently with partial air oxidation to the sulfonic acid and partial compensating oxidation and reduction to sulfonic acid, mercaptan and tar.

The sodium salt, in aqueous solution, was easily oxidized by neutral potassium permanganate to the corresponding sulfonic salt.

All attempts to oxidize the ferric salt to the sulfonamide, by the action of ammonia and sodium hypochlorite,[11]) failed and no pure compounds could be isolated from the tars formed.

Acenaphthene-3-Sulfonic Acid (VI). — The acenaphthene, in nitrobenzene solution, was treated at 0° with chlorosulfonic acid, following the procedure of Dziewonski and Stolyhwo,[4]) based upon the patent of Kalle & Co.[10]) The sodium salt was obtained in lustrous colorless plates, which were sucked as dry as possible upon the filter and then dried finally at 130°; yield, 92%.

When the 3-sulfinic acid was dissolved in sodium carbonate solution containing a small amount of sodium hydroxide and oxidized by the addition of neutral potassium permanganate solution until a filtered sample no longer gave any precipitate when acidified with hydrochloric acid (excess of alkaline or neutral permanganate oxidizes the methylene groups of the sulfonic acid very easily), the sodium sulfonate was precipitated by concentrating and adding sodium chloride. After re-solution and re-precipitation, the yield of sodium salt was 6·7 *g* from 10 *g* of initial 3-amino acenaphthene, or 44·5%.

Methyl Ester. — This sodium sulfonate prepared from 3-amino acenaphthene as initial material was changed to its methyl ester by the action of methyl sulfate. Crystallized from ligroin, and from methanol, this ester formed colorless needles, m. p. 131·0—132·0° (corr.); yield, 72%.

Anal. Calcd. for $C_{13}H_{12}O_3S$: *C*, 62·87; *H*, 4·87. Found: *C*, 62·74; *H*, 4·95.

For purposes of comparison, this methyl ester was prepared similarly from the sodium sulfonate obtained by direct sulfonation of acenaphthene. The yield was 74%, the form and appearance of the crystals the same, the m. p. and mixed m. p. identical.

Anal. Calcd. for $C_{13}H_{12}O_3S$: *C*, 62·87; *H*, 4·87. Found: *C*, 62·74; *H*, 5·07.

Ethyl Ester. — Prepared by refluxing the sulfonchloride with absolute alcohol, in practically the same way as Dziewonski and Stolyhwo,[4]) it formed long colorless needles, m. p., 140·0—141·0° (corr.); yield of crude product, 75%. Dziewonski and Stolyhwo reported its m. p. as 137—139°.

Anal. Calcd. for $C_{14}H_{14}O_3S$: *C*, 64·07; *H*, 5·38. Found: *C*, 64·07; *H*, 5·23.

3-Sulfonchloride. — This was prepared in crude state by Dziewonski and Stolyhwo,[4]) by the action of phosphorus pentachloride upon the sodium sulfonate. We, therefore, worked out a method of purification, in order to characterize the pure compound. Since those experiments were completed, an article has appeared by Dziewonski, Krasowska and Schoenowna,[24]) likewise covering the purification, analysis, melting point and other properties of this sulfonchloride. These results agree substantially with our own. Crystallized from ligroin, our product formed large flat needles, which softened at 109° and melted at 110—111° (corr.). They reported their product as small colorless needles, m. p. 109—111°. It was soluble in ether, acetone, ethyl acetate, glacial acetic acid, and chloroform, as well as in ligroin.

Anal. Calcd. for $C_{12}H_9O_2SCl$: *C*, 57·01; *H*, 3·59. Found: *C*, 56·99; *H*, 3·93.

Our method of purification differed from that of Dziewonski, Krasowska and Schoenowna, and was as follows, the details being important:

To 150 *g* of sodium 3-acenaphthene sulfonate, ground to # 70 mesh, dried at 130°, and contained in a lightly corked balloon flask in an ice and water mixture, there was added all at once 165 *g* of pulverized phosphorus pentachloride and the mixture was vigorously shaken. The reaction began promptly, with liquefaction and rise of temperature, which latter was controlled by immersion in an ice-bath. Upon termination of the reaction, the mixture was allowed to stand for about

20 minutes, with occasional gentle warming to prevent solidification. It was then poured in a fine stream into a mixture of ice and water. After stirring until the product was granular, it was filtered out, ground under ice water in a mortar, collected and dried on porous plates; yield, 128 *g*. This tan-colored crude was dissolved in 90—95 *cc* of warm benzene and four volumes of gas-machine gasolene was stirred in slowly. This precipitated most of the tar and extracted about $^1/_3$ of the acid chloride. The tar was permitted to settle. The clear supernatant liquid was decanted and evaporated to dryness by a gentle air blast. The tarry residue was treated thrice more with benzene and gasolene, and the extracts similarly evaporated. The chloride so obtained formed long yellow needles, m. p. 91—100°: yield, 100 *g*.

Further purification was effected by crystallization from ligroin (b. p. 80—110°), using 7 *cc* of solvent per *g* of chloride. The 100 *g* of m. p. 91—100° gave 68 *g* of m. p. 100—106°, the final purification of which was accomplished by re-crystallizations from ligroin.

4-Nitroacenaphthene-3-sulfinic Acid. — A finely ground mixture of 5 *g* of the 4-nitro-3-sulfonchloride with 3·2 *g* of sodium bicarbonate was added to a solution of 2·6 *g* of anhydrous sodium sulfite in 20 *cc* of water, and the whole was warmed at 30—40° until the evolution of carbon dioxide set in. It was allowed to stand until a clear orange-red solution was obtained, with occasional warming when the reaction flagged. The solution was then diluted with water to about 100 *cc*, cooled to 5°, and the nitrosulfinic acid precipitated by the addition of concentrated hydrochloric acid. After standing for 15—20 minutes, the bright yellow precipitate was removed and washed two or three times with dilute hydrochloric acid. It was not further purified or analyzed, but was oxidized directly to the sulfonic acid.

4-Nitroacenaphthene-3-sulfonic Acid (IX). — To 60 *cc* of well stirred glacial acetic acid, 60 *g* of sodium 3-acenaphthene sulfonate, dried at 130° and ground to # 70 mesh, was added slowly and then 30 *cc* of pale yellow nitric acid, of sp. *gr* 1·6, was dripped in gradually. The temperature of the solution was 15—18° at first, but was lowered gradually to 10° as the nitration proceeded. After all the nitric acid had been added, the temperature was kept at 0—10° for 15 minutes, the mixture then poured into 900 *cc* of water, well stirred and filtered. The filtrate was precipitated cold by the addition of 324 *g* of sodium chloride, the precipitate collected, redissolved in 500 *cc* of hot water and precipitated hot with 160 *g* of sodium chloride. Dried on porous plates and then at 120°, the yield was 59·5 *g*, or 85%, and of course

contained some sodium chloride. It formed a bright yellow powder freely soluble in water. In alkali solutions, it was unstable. Neither lead, barium, nor silver salts, could be precipitated from the aqueous solution of the sodium salt, and attempts to prepare an acid chloride resulted only in decomposition.

For analysis, the sodium salt was crystallized from 60—70% alcohol, in which saturated solutions were secured only after long boiling.

Anal. Calcd. for $C_{12}H_8O_5NSNa$: C, 47·82; H, 2·68; Na_2SO_4, 23·59. Found: C, 47·79; H, 2·83; Na_2SO_4, 23·52.

When the sodium salt was treated with methyl sulfate at room temperature, no reaction occurred even on long standing. If the mixture was heated, tars were formed, from which we were unable to isolate any pure products.

This same nitrosulfonic acid was obtained by the oxidation of the 4-nitro-3-sulfinic acid. The latter was dissolved in water by adding solid sodium bicarbonate slowly until on warming no solid remained and no carbon dioxide was evolved. The clear orange solution which resulted was cooled to 15° and oxidized by gradual addition of an aqueous solution of potassium permanganate and magnesium sulfate. The oxidation was practically instantaneous. The combined filtrate and washings from the inorganic precipitate was clear yellow and contained the nitrosulfonic acid. It was reduced directly to the aminosulfo acid as mentioned beyond, from which in turn 3-amino acenaphthene was prepared as already described.

4-Nitroacenaphthene-3-sulfonchloride. — The nitration of acenaphthene 3-sulfonchloride proved unexpectedly troublesome. The methods used by Bogert and Bartlett,[25]) by Bender and Erdmann,[26]) and by Reissert,[27]) gave unmanageable tars. It was finally accomplished by using a nitric acid of sp. *gr* 1·5, which had been boiled to remove oxides and then cooled. This specially prepared nitric acid (40 *cc*) was added to a suspension of the sulfonchloride (100 *g*, m. p. 100—106°) in acetic anhydride (100 *cc*) at 10°.

After about half of the nitric acid had been added, precipitation of the nitrosulfonchloride compelled the gradual addition of 70—80 *cc* more of the acetic anhydride. Upon the conclusion of the nitration, stirring of the reaction mixture was continued for 5—10 minutes and it was then poured into a mixture of ice and water. The granular precipitate, washed with water and dried on porous plates, was pale yellow and weighed 117 *g*. Most of the tarry impurities were dissolved out by rubbing the compound with ether in a mortar. There remained

then 104 *g* of product, m. p. 120—130°, which contained, in addition to the chloride sought, at least one other isomer.

The separation of this mixture and the purification of the products, proved difficult and unsatisfactory. The finely ground crude was added all at once to eight times its weight of glacial acetic acid at 85—90°. When the temperature reached 100° (not higher), the mixture was filtered quickly with suction and the filtrate allowed to cool to room temperature in the suction flask. The material on the filter, though dark in color, was quite pure 4-nitroacenaphthene-3-sulfonchloride. From the cooled acetic acid filtrate, there crystallized rosettes of fine opaque needles. The combined weight of this and what was collected in the first filtration amounted to about 42 *g*, melting at 145—150° or higher. This material was extracted by refluxing with chloroform (previously distilled over sulfuric acid, to remove any alcohol) and the hot chloroform extracts precipitated by the gradual addition of petroleum ether. The 4-nitro derivative was thus obtained in fine pale yellowish needles, which were nearly pure; yield, about 20%.

For analysis, a sample was crystallized from pure chloroform. Rosettes of fine yellow needles resulted, which generally became opaque on drying. Placed in the bath at 186° (corr.) and raising the temperature 6° per minute, the compound decomposed vigorously at 190·3—191·3° (corr.). Placed in the bath at 176° (corr.), and raising temperature 10° per minute, it darkened immediately, and decomposed vigorously at 189·3—190·3° (corr.).

Anal. Calcd. for $C_{12}H_8O_4NSCl$: *C*, 48·39; *H*, 2·71; *N*, 4·71. Found: *C*, 48·26; *H*,2·66; *N*, 4·96.

Boiling water decomposed this chloride, but no free sulfonic acid could be isolated. Towards alkali, it exhibited the same instability as the nitrosulfonic acid. Efforts at esterification proved futile.

Attempts to prepare this same compound from the sodium nitrosulfonate failed. With phosphorus pentachloride tars resulted, as Cleve[18]) found in the naphthalene series and this happened even when the phosphorus pentachloride was diluted with phosphorus trichloride or phosphorus oxychloride. Neither phosphorus trichloride nor phosphorus oxychloride alone reacted with the sodium salt.

An Isomeric Nitrosulfonchloride. — From the acetic acid motherliquors of the 4-nitro-3-sulfonchloride, there was isolated an appreciable amount of an isomeric nitrosulfonchloride, which formed long needles, of a pale creamy yellow color, which melted without decomposition at 167·5 to 168·5° (corr.). Mixed with the 4-nitro isomer, the m. p. was about 140°.

Anal. Calcd. for $C_{12}H_8O_4NSCl$: *C*, 48·39; *H*, 2·71; *N*, 4·71. Found: *C*, 48·59; *H*, 2·68; *N*, 4·94.

In all solvents tested it was much more soluble than its *peri*-isomer. The location of the nitro group was not determined, but Dziewonski and Orzelski[8]) sulfonated 3-nitro acenaphthene at low temperature and obtained a nitrosulfo acid which they concluded carried its sulfo group at Position 5. It seems probable therefore that this isomeric sulfonchloride is the 5-nitro-3-sulfonchloride.

4-Aminoacenaphthene-3-sulfonic Acid (X). — A solution of 10 *g* of sodium 4-nitro-3-acenaphthene sulfonate in 150 *cc* of water was warmed with excess of zinc shavings (previously washed with dilute hydrochloric acid containing a few drops of copper sulfate solution) and hydrochloric acid until practically all color had disappeared and the precipitation of aminosulfonic acid had ceased. The precipitate was collected, heated with excess of dilute sodium bicarbonate solution containing a little sodium sulfite, the mixture filtered hot and the hot filtrate precipitated with hydrochloric acid. The amino acid thus obtained appeared in minute pale tan rods, which were washed carefully with water, alcohol and ether; yield, 4·55 *g*, or 55%. It was re-crystallized from water, using the calculated amount of sodium bicarbonate, acidifying in the presence of sulfur dioxide and drying the product at 110°.

Anal. Calcd. for $C_{12}H_{11}O_3NS$: *C*, 57·79; *H*, 4·45. Found: *C*, 57·80; *H*, 4·70.

Acenaphthosultone (XIV). — 4-Aminoacenaphthene-3-sulfonic acid was diazotized, hydrochloric acid was added and the diazo solution boiled until the evolution of nitrogen ceased. The sultone precipitated; yield, 50%. It was crystallized first from benzene and then from alcohol, giving long colorless needles, m. p. 173° (corr.).

Anal. Calcd. for $C_{12}H_8O_3S$: *C*, 62·04; *H*, 3·47; *S*, 13·81. Found: *C*, 62·09 and 62·01; *H*, 3·59 and 3·61; *S*, 13·47.

It was not changed by cold aqueous ammonium or sodium hydroxide solutions. Alcoholic ammonia dissolved it slowly cold, more easily hot, to a clear yellow solution. Hot aqueous sodium hydroxide solution dissolved it readily.

Summary.

1. A series of experiments are recorded by which the structures of the following acenaphthene derivatives have been definitely estab-

lished: 3-nitro, 3-sulfonic acid, 4-nitro-3-sulfonic acid and 4-amino-3-sulfonic acid.

2. This proof avoids the caustic alkali fusions and coupling reactions whose interpretation has been the cause of much of the confusion heretofore existing in the literature. It shows conclusively that, like naphthalene, when acenaphthene is nitrated or sulfonated, in an inert solvent, at or near 0^0, the substituent enters position 3, *i. e. para* to the ethylene bridge and corresponding to the *alpha* position in the naphthalene nucleus. This corroborates the conclusions of Dziewonski, Galitzerowna and Kocwa.

3. It is shown also that, again like naphthalene, when 3-acenaphthene sulfonic acid, or its chloride, is nitrated at low temperature, the nitro group goes chiefly to the other *peri*-position. This confirms the unproven claim made in a recent I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft patent.

4. The constitution assigned to 4-nitro acenaphthene-3-sulfonic acid is further substantiated by its reduction to the corresponding amino-sulfo acid, the conversion of the latter into the sultone, and the formation of *peri*-thiazines from the 4-nitro-3-sulfonchloride.

5. From the structure established for this 4-amino-3-sulfo acid, that of 3-amino, and therefore of 3-nitro acenaphthene follows, since elimination of the sulfo group from the 4-amino-3-sulfo acid leaves the same amino acenaphthene as is obtained by direct reduction of the 3-nitro acenaphthene. This confirms the conclusions of Graebe, upon which much of the proof of structure in the acenaphthene field rests.

New York, N. Y.

Contribution from the Chemical Laboratories of Columbia University.

Literature.

[1]) Blumenthal, *Ber.*, *7*, 1092 (1874).

[2]) Graebe, *Ann.*, *327*, 77 (1903).

[3]) Mandala, *Atti. accad. Lincei*, *21*, 1, 779 (1912).

[4]) Dziewonski and Stolyhwo, *Ber.*, *57*, 1531, 1540 (1924); *Bull. intern. acad. polonaise*, 1924 A, 159, 177.

[5]) Dziewonski, Galitzerowna and Kocwa, *Bull. intern. acad. polonaise*, 1926 A, 209.

[6]) Crompton and Cyriax, *Proc. Chem. Soc.*, 1908, 241. Apparently this work was never published in full either in the *J. Chem. Soc.* (Transactions) or elsewhere.

[7]) Morgan and Yarsley, *J. Soc. Chem. Ind.*, *44T*, 513 (1925).

[8]) Dziewonski and Orzelski, *Bull. intern. acad. polonaise*, 1926A, 347.

[9]) Dziewonski and Zakrzewska-Baranowska, *Bull. intern. acad. polonaise*, 1927A, 65.

[10]) Kalle & Co., *Ger. Pat.* 248, 994 (1912); *Friedländer*, *11*, 226.

[11]) Thomas, *J. Chem. Soc.*, *95*, 342 (1909).

[12]) I. G. Farbenind. A.-G., *Brit. Pat.* 274, 902; *C. A.*, 1928, 2171.

[13]) Wilhelm Eckert (to Grasselli Dyestuff Corp.), *U. S. Pat.* 1, 697, 111 (Jan. 1, 1929); *C. A.*, 1929, 1283.

[14]) Fleischer and Schranz, *Ber.*, *55*, 3253 (1922).

[15]) Claus, *Ber.*, *10*, 1303 (1877).

[16]) Friedlaender and Lucht, *Ber.*, *26*, 3028 (1893).

[17]) Veselý *et al.*, *Collection Czechoslov. Chem. Communications*, *1*, 493—515 (1929).

[18]) Cleve, *Oefversigt*, *9*, 539 (1889).

[19]) Erdmann and Süvern, *Ann.*, *275*, 238 (1893).

[20]) Erdmann, *Ann.*, *247*, 306 (1888).

[21]) Sachs and Mosebach, *Ber.*, *44*, 2852 (1911).

[22]) Morgan and Stanley, *J. Soc. Chem. Ind.*, *43T*, 343 (1924).

[23]) Gattermann, *Ber.*, *32*, 1136 (1899).

[24]) Dziewonski, Krasowska and Schoenowna, *Bull. intern. acad. polonaise*, 1931 A, 400.

[25]) Bogert and Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, *53*, 4046 (1931).

[26]) Bender and Erdmann, *Organische Präparatenkunde*, *2*, 575 (1894).

[27]) Reissert, *Ber.*, *55*, 858 (1922).

SYNTHÈSE
DU 4-*n*-PROPYLNONADÉCANE ET DU 5-*n*-BUTYLEICOSANE

par S. LANDA, J. ČECH et V. SLÍVA.

Bien que nous ayons préparé jusqu'ici plusieurs paraffines et oléfines supérieures à chaîne latérale arborescente,[1]) leur nombre n'est cependant pas suffisant pour une étude approfondie de ces hydrocarbures dans diverses directions comme par exemple en ce qui concerne l'influence qu'exerce la chaîne latérale sur l'indice d'iode, etc.[2])

Dans le présent travail nous décrivons la préparation du 4-propylnonadécane et du 5-butyleicosane. Elle est sensiblement la même que pour les hydrocarbures décrits antérieurement.

Pour 1 mol. *gr* de palmitate d'éthyle (284 *gr*) nous avons employé 97 *gr* de magnésium (excès de 100%) et 500 *gr* de bromure de propyle normal dans 1 litre et demi d'éther. Le palmitate a été introduit, lui aussi, en solution éthérée. Après un repos de 24 heures, l'éther a été partiellement chassé par distillation, le résidu a été décomposé par de l'eau et de l'acide sulfurique dilué (1:5). Le produit a été débarrassé de son éther par un courant de vapeur d'eau, lavé successivement à l'eau et avec une solution étendue de potasse carbonatée et, enfin, desséché dans un courant d'air chaud.

Une détermination de l'indice de saponification nous a montré que la totalité du palmitate initial était entrée en réaction pour former le dipropyl-pentadécylcarbinol. Un dosage par le procédé Cerevitinov a révélé dans le produit 3·6% de OH, alors que la théorie en exige 5·22%. L'indice d'iode était de 24·5 au lieu des 81·8 calculés pour une oléfine $C_{22}H_{44}$. Le produit renfermait donc environ 70% d'alcool tertiaire et 30% d'oléfine. Nous nous sommes efforcés de le débarrasser de cette dernière par des cristallisations dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, le benzène, l'essence, le tétrachlorure de carbone, sans toutefois réussir. Ce n'est qu'après une déshydratation ultérieure par refroidissement à 0° que le dipropylcarbinol s'est déposé dans un mélange renfermant 80% d'oléfine et 20% de carbinol. Une cristallisation trois fois répétée

dans l'alcool et le benzène amena le corps au point de fusion de 44·5° qui restait fixe lors des cristallisations ultérieures. Le produit constituait alors le propylnonadécanol pur, ainsi que l'ont confirmé le dosage de l'oxhydryle (Cerevitinov) et l'analyse élémentaire.

Dosage de l'*OH* (Cerevitinov):

Substance: 0·3930 *gr*, CH_4 26·70 *cc* (0°, 760 *mm*).

$C_{22}H_{46}O$: Calculé *OH* 5·22%.
Trouvé *OH* 5·19%.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2000 *gr*, CO_2 0·5921 *gr*, H_2O 0·2556 *gr*.

$C_{22}H_{46}O$: Calculé *C* 80·89%, *H* 14·21%.
Trouvé *C* 80·74%, *H* 14·25%.

4-Propylnonadécène-3.

Il a été préparé en chauffant le dipropyl-pentadécylcarbinol avec du chlorure de zinc anhydre à 110—115° sous la pression ordinaire. L'allure de la déshydratation a été contrôlée toutes les deux heures.

Au bout de	2	heures il restait	45·0%	de carbinol inaltéré
,,	4	,,	20·7%	,,
,,	6	,,	15·0%	,,
,,	8	,,	8·3%	,,
,,	10	,,	6·5%	,,
,,	12	,,	4·0%	,,

Un chauffage prolongé au-delà de 12 heures s'est montré impuissant à rabaisser la teneur en *OH* au-dessous de 3%. Les dernières traces d'alcool ont été éliminées au moyen de bromure d'éthylmagnésium. Il a été ajouté, en quantité calculée, en solution éthérée; après mélange, on a distillé d'abord sous pression atmosphérique, puis sous 10 *mm* de mercure dans un courant d'acide carbonique sec. De cette manière, l'élimination du carbinol a été quantitative. L'oléfine obtenue est un liquide incolore, insipide et inodore, distillant entre 204 et 206° sous 10 *mm* de mercure.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2007 *gr*, CO_2 0·6317 *gr*, H_2O 0·2574 *gr*.

$C_{22}H_{44}$: Calculé *C* 85·62%, *H* 14·38%.
Trouvé *C* 85·84%, *H* 14·25%.

Réfraction et dispersion:

$n_\alpha^{13\cdot1} = 1\cdot45352$, $n_D^{13\cdot1} = 1\cdot45568$, $n_\beta^{13\cdot1} = 1\cdot46238$, $n_\gamma^{13\cdot1} = 1\cdot46716$.

		M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
$C_{22}H_{44}$:	Trouvé	103·00	103·49	1·70	2·70
	Calculé	102·84	103·33	1·69	2·68

Viscosités absolues et poids spécifiques:

température	viscosité absolue	poids spécifique
0°	0·17158	
10°	0·11650	0·8116
20°	0·08248	0·8044
30°	0·06130	0·7982
40°	0·04717	0·7920
50°	0·03738	0·7858
60°	0·03337	0·7793
70°	0·02521	0·7710
80°	0·02130	0·7652
90°	0·01730	0·7588
99°	0·01598	0·7525

Pour décider lequel des deux propylnonadécènes (présentant la liaison éthylénique soit en 4, soit en 3) prend naissance dans la déshydratation, nous nous sommes adressés à la réaction au permanganate en solution aqueuse. A cet effet, 10 *gr* d'oléfine à essayer ont été agités, à la température du laboratoire, avec le réactif permanganique aussi longtemps qu'il y avait décoloration. Le bioxyde de manganèse formé a été recueilli sur filtre, desséché, puis extrait à l'éther absolu. Cette opération a donné 9·0 *gr* d'un extrait dont la cristallisation dans l'alcool et le benzène a abouti à un produit fondant à 50·5°, ce qui est le point de fusion de la propyl-pentadécylcétone. Dans le filtrat après le bioxyde de manganèse on a recherché la présence de la dipropylcétone, toutefois sans résultat. Dans le même filtrat, après distillation dans un courant de vapeur d'eau, on a pu constater la présence de l'acide propionique. Le sel d'argent respectif renfermait 59·60% d'argent, la théorie en exige 59·60%. La scission oxydante a donc prouvé que le seul produit de la déshydratation est le 4-propylnonadécène-3.

4-Propylnonadécane.

Il a été préparé à partir du propylnonadécène par fixation d'hydrogène sous pression et en présence de nickel. La température maximum était de 140°, la pression initiale de 90 atmosphères.

Après élimination du nickel par filtration la paraffine obtenue a été rectifiée sous 10 *mm* de mercure. Le point d'ébullition était entre 210 et 211° sous la dite pression.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1765 *gr*, CO_2 0·5497 *gr*, H_2O 0·2358 *gr*.

$C_{22}H_{46}$: Calculé *C* 85·06%, *H* 14·94%.
Trouvé *C* 84·94%, *H* 14·90%.

Le propylnonadécane fond à 6·5°, mais il subit aisément la surfusion qui peut atteindre 25° et même davantage.

Réfraction et dispersion:

$n_\alpha^{14\cdot0} = 1\cdot44619$, $n_D^{14\cdot0} = 1\cdot44855$, $n_\beta^{14\cdot0} = 1\cdot45399$, $n_\gamma^{14\cdot0} = 1\cdot45900$.

		M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
$C_{22}H_{46}$:	Trouvé	103·34	103·81	1·56	2·56
	Calculé	103·33	103·79	1·60	2·54

Viscosités absolues et poids spécifiques:

température	viscosité absolue	poids spécifique
0°	0·18902 *gr cm*$^{-1}$ *sec*$^{-1}$	0·8109
10°	0·10998	0·8039
20°	0·08807	0·7968
30°	0·06453	0·7896
40°	0·04854	0·7836
50°	0·03827	0·7771
60°	0·03061	0·7704
70°	0·02534	0·7638
80°	0·02148	0·7575
90°	0·01843	0·7511
99°	0·01615	0·7441

5-Butyleicosane.

Sa préparation a été analogue à celle de l'hydrocarbure précédent (palmitate d'éthyle + bromure de butylmagnésium). Le butyleicosanol formé a été déshydraté soit par le chlorure de zinc anhydre, soit par le bromure d'éthylmagnésium. L'oléfine obtenue a été transformée en paraffine par l'hydrogène sous pression.

5-Butyleicosanol-5.

Dans sa préparation le magnésium et le bromure de butyle ont été employés en quantité deux fois théorique.

Le palmitate est entièrement entré en réaction. Le produit obtenu devenait solide à 18° et constituait un mélange de carbinol et d'oléfine. La cristallisation dans les solvants usuels s'est montrée impuissante à séparer ces deux constituants. Ce n'est qu'après un traitement déshydratant au chlorure de zinc, qui a eu pour effet d'augmenter la proportion de l'oléfine, qu'il a été possible de séparer, par refroidissement à 0°, du carbinol assez pur, la cristallisation duquel (dans l'alcool et le benzène) a enfin fourni le butyleicosanol pur, fusible à 50°.

Dosage de l'*OH* (Cerevitinov):

Substance: 0·1846 *gr*, CH_4 11·5 *cc* (0°, 760 *mm*).

$C_{24}H_{50}O$: Calculé *OH* 4·79%.
Trouvé *OH* 4·78%.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2000 *gr*, CO_2 0·5970 *gr*, H_2O 0·2855 *gr*.

$C_{24}H_{50}O$: Calculé *C* 81·27%, *H* 14·22%, *O* 4·51%.
Trouvé *C* 81·42%, *H* 14·28%, *O* 4·30%.

5-Butyleicosène-5.

Le butyleicosanol a été chauffé à 100—110° avec 10% de chlorure de zinc. Voici l'allure de la déshydratation:

Au bout de	2	heures	il restait	58·1%	d'alcool
,,	4	,,	,,	22·7%	,,
,,	6	,,	,,	13·5%	,,
,,	8	,,	,,	10·0%	,,

Le refroidissement du mélange final à 0° en sépara 7·3% d'alcool à l'état cristallisé, le reste a été éliminé par distillation avec du bromure d'éthylmagnésium sous 10 *mm* de mercure. Une double rectification a fourni l'hydrocarbure sous forme d'un liquide incolore, distillant entre 219—221° sous 10 *mm* de mercure.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2295 *gr*, CO_2 0·7210 *gr*, H_2O 0·2980 *gr*.

$C_{24}H_{48}$: Calculé *C* 85·62%, *H* 14·38%.
Trouvé *C* 85·59%, *H* 14·44%.

L'oxydation du butyleicosène a été effectuée comme pour le propylnonadécène. 10 *gr* d'oléfine ont fourni 8·3 *gr* de butylpentadécylcétone, corps nouveau, pas encore signalé dans la littérature. A côté de la cétone il s'est formé de l'acide butyrique, qui a été identifié à l'état de son sel d'argent. 0·3898 *gr* de ce dernier ont laissé 0·2164 *gr* d'argent. Cela correspond à 55·50% d'Ag, alors que la teneur calculée pour $C_4H_7O_2Ag$ est de 55·34% Ag.

La butylpentadécylcétone est un corps blanc, d'aspect paraffiné, fusible à 52°. Elle est aisément soluble dans l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool. Ces deux derniers solvants se prêtent bien à sa cristallisation.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1220 *gr*, CO_2 0·3620 *gr*, H_2O 0·1500 *gr*.

$C_{20}H_{40}O$: Calculé C 80·99%, H 13·61%.
Trouvé C 80·92%, H 13·66%.

Les produits d'oxydation qu'on vient de signaler mettent en évidence que dans la déshydratation du dibutyl-pentadécylcarbinol la seule oléfine formée est le 5-butyleicosène-4.

Réfraction et dispersion du 5-butyleicosène-4.

		M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
$C_{24}H_{48}$:	Trouvé	112·12	112·68	1·92	3·13
	Calculé	112·03	112·56	1·83	2·94

Viscosités absolues et poids spécifiques:

température	viscosité absolue	poids spécifique
0°	0·24629 *gr* cm^{-1} sec^{-1}	0·8205
10°	0·15981 ,,	0·8139
20°	0·10938 ,,	0·8077
30°	0·08008 ,,	0·8018
40°	0·06032 ,,	0·7951
50°	0·04708 ,,	0·7889
60°	0·03742 ,,	0·7821
70°	0·03059 ,,	0·7755
80°	0·02543 ,,	0·7694
90°	0·02174 ,,	0·7631
99°	0·01890 ,,	0·7568

5-Butyleicosane.

L'hydrogénation de l'oléfine a été opérée par de l'hydrogène sous la pression initiale de 90 atmosphères, en présence de nickel finement divisé.

La paraffine obtenue constitue un liquide incolore, distillant entre 222 et 223° sous 10 *mm* de mercure, devenant solide à + 8°. Il est enclin à la surfusion, qui peut atteindre 20° et même davantage.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·2294 *gr*, CO_2 0·7145 *gr*, H_2O 0·3060 *gr*.

$C_{24}H_{50}$: Calculé *C* 85·11%, *H* 14·89%.
Trouvé *C* 84·94%, *H* 14·81%.

Réfraction et dispersion moléculaires:

		M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$
$C_{24}H_{50}$:	Trouvé	112·47	112·92	1·73	2·63
	Calculé	112·53	113·02	1·73	2·76

Viscosités absolues et poids spécifiques:

température	viscosité absolue		poids spécifique
0°			0·8150
10°	0·19521	*gr cm*$^{-1}$ *sec*$^{-1}$	0·8080
20°	0·12913	,,	0·8012
30°	0·09047	,,	0·7943
40°	0·06641	,,	0·7881
50°	0·05060	,,	0·7815
60°	0·03965	,,	0·7761
70°	0·03213	,,	0·7698
80°	0·02654	,,	0·7630
90°	0·02449	,,	0·7567
99°	0·01976	,,	0·7499

Chaleur de combustion 11.054.

Chaleur de combustion moléculaire: 3.741 Cal.

Institut de Technologie des Combustibles
à l'École Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) *Collection* 1930, II, 520; *Collection* 1931, III, 367; *Collection* 1932, IV, 538.
[2]) l. c.

INFLUENCE OF PARCHMENT MEMBRANE ON THE TRANSPORT NUMBERS OF CATIONS IN SOLUTIONS OF SODIUM AND BARIUM CHLORIDES

by J. BABOROVSKÝ and O. VIKTORIN.

In attempting to explain the discrepancies between the numerical values of the electrolytic water transport and of the cation transport numbers respectively, obtained by analysis of both the cathodic and the anodic solutions in the electrolysis of aqueous solutions of the chlorides, bromides and iodides of alkali metals, alkaline-earth metals and hydrogen (*HCl*, *HBr* and *HI*) in the presence of parchment membrane J. Baborovský[1]) put forward the opinion, that the behaviour of this membrane has two aspects: In very dilute solutions electro-osmosis is the chief factor, and the parchment membrane is swollen therein to a relatively considerable degree. At all dilutions of the above-mentioned electrolytes the mobility of the anions is lessened by their adsorption. At low concentrations the swollen parchment membrane also reduces the mobility of the cations, whereas at higher concentrations the swelling of this membrane decreases to a certain degree, the mobility of cations being thereby increased. Thus, besides electro-osmosis at very small concentrations, there also comes into play a decrease of swelling of the membrane at higher concentrations.

To support this opinion experimentally we measured the electromotive forces of concentration cells with transport, using partly sodium chloride partly barium chloride as electrolytes, one series of measurements being made with, the other one without a parchment membrane. The electromotive force of the concentration cells with transport and without the membrane was determined in an apparatus consisting of two *U*-tubes provided with narrow side-tubes, bent in the manner of a siphon, which dipped into an intermediate vessel. The electrodes were fixed by means of plugs within those arms of the *U*-tubes containing the electrode solutions, these arms not being provided with

[1]) J. Baborovský: *Chem. Listy*, 1932, *26*, 474; J. Baborovský and A. Wagner: *Z. physikal. Chem.*, A. 1933, *163*, 122.

the siphon-like tubes. The electrodes were platinum plates heavily silvered electrolytically and covered with electrolytically formed silver chloride.[2]) The intermediate connecting vessel always contained a solution the concentration of which lay about half way between those of the electrode solutions. It was ascertained, as is already known from literature, that the electromotive force of a concentration cell with a liquid junction does not depend on the concentration of this solution, when this concentration has a value lying between those of the electrode solutions. The electromotive force of the concentration cells with transport and with the membrane was measured in a bipartite apparatus as used by us for estimating hydration of ions and described in our former communications. The parchment membrane was leached out with frequently changed water and fixed in its position in the usual way, as previously described. It is to be emphasized, that the fixed membrane was flattened over filter paper by means of a warm glass rod, as in our former experiments, so that it was covered on its surface with a thin layer of paraffin. The electromotive force was measured by means of a Leeds and Northrup *K*-type potentiometer using a galvanometer with a sensitivity of $5{\cdot}3.10^{-9}$ amp./*mm*. The whole cell investigated, together with the intermediate vessel, was immersed in a thermostat[3]) the temperature of which was maintained constant at $25{\cdot}00 \pm 0{\cdot}03^0$ C. The solutions were prepared from the purest Kahlbaum samples "mit Garantieschein". The concentration of sodium chloride is given in moles per 1 litre of the solution, for barium chloride in moles per 1000 *grs* of water (in order that the data obtained may be more easily compared with those given in literature).

The electromotive force of the cells without membrane does not change at all with time, that of the cells with membrane changes on the whole very slightly in the lapse of two hours (except with the

[2]) The platinum plate 9×20 *mm* was first treated with concentrated nitric acid, rinsed thoroughly with distilled water, and then covered with a thick layer of silver, deposited on it by electrolyzing a water solution of the complex potassium silver cyanide during 15 hours with a current of 4 to 6 milliamp. The deposit was then washed for about 24 hours with frequently changed distilled water, and covered afterwards with a layer of silver chloride by electrolyzing for 20 minutes with a current of 4 to 6 milliamp. a solution of sodium or barium chloride resp., having the same concentration as that of the corresponding solution in the concentration cell into which the electrode dipped. Only in the very dilute solutions the covering of silver chloride could not be prepared by electrolyzing such dilute solutions, but by electrolysis of a 0·1-normal solution of sodium chloride or a 0·01-normal solution of barium chloride.

[3]) See V. Čupr: *Z. Elektrochem.*, 1931, *37*, 129.

most dilute solutions). The values found are contained in Table I for sodium chloride and in Table II for barium chloride; their last column gives the difference, Δ, between the electromotive forces of the cells with and without the membrane. For sodium chloride the electromotive force of the cells with membrane is larger than that of the cells without membrane at all concentrations, the difference between both increasing with decreasing concentration. The behaviour of the barium chloride solutions is somewhat more complicated. At concentrations higher than the ratio 0·1 : 0·01 the presence of the membrane causes a decrease, at those lower than this ratio, on the contrary, an increase of the electromotive force. The difference Δ increases on both sides the more, the farther we are from the concentration ratio 0·1 : 0·01.

Table I.

Solutions of *NaCl*.

Ratio of electrode concentrations in moles	E. m. f. in volts without membrane	Time in minutes	E. m. f. in volts with membrane	Time in minutes	Δ in volts
	0·0482	8	0·0499	7	
4·0:0·4			0·0501	67	+ 0·0017
	0·0482	146	0·0504	118	
	0·0431	26	0·0459	6	
2·0:0·2			0·0457	58	+ 0·0028
	0·0432	77	0·0454	136	
1·0:0·1	0·0416	2	0·0442	2	+ 0·0026
	0·0416	25	0·0442	32	
	0·0418	3	0·0450	6	
0·5:0·05			0·0450	50	+ 0·0032
	0·0418	51	0·0448	122	
	0·0434	13	0·0593	5	
0·1:0·01			0·0593	45	+ 0·0159
	0·0433	20	0·0588	103	
	0·0439	2	0·0658	9	
0·05:0·005			0·0657	30	+ 0·0219
	0·0439	17	0·0644	125	
	0·0496	3	0·0519	6	
1·5:0·1			0·0512	42	
	0·0496	13	0·0514	122	
	0·0557		0·0578	8	
2·0:0·1			0·0577	40	
	0·0557	17	0·0574	120	

Table II.

Solutions of $BaCl_2$.

Ratio of electrode concentrations in moles	E. m. f. in volts without membrane	Time in minutes	E. m. f. in volts with membrane	Time in minutes	Δ in volts
1·0 : 0·1	0·0309	1	0·0269	12	— 0·0040
	0·0309	40	0·0269	45	
	0·0310	$15^h\ 15^m$	0·0281	$16^h\ 25^m$	
0·3927 : 0·03927	0·0306		0·0262	3	— 0·0044
			0·0265	14^h	
0·1 : 0·01	0·0335	3	0·0326	5	— 0·0009
	0·0335	60	0·0326	63	
0·03016 : 0·01	0·0178	1	0·0190	6	+ 0·0012
	0·0178	20	0·0189	20	
0·05 : 0·005	0·0333	7	0·0348	7	+ 0·0015
	0·0332	$14^h\ 30^m$	0·0348	31	
0·005 : 0·0005	0·0365	6	0·0523	7	+ 0·0158
			0·0523	31	
	0·0365	27	0·0520	$4^h\ 30^m$	

If at the same ratio of concentrations (more correctly activities) of the investigated solutions of sodium or barium chloride we divide the electromotive force of a concentration cell without transport, e. g. of the cell

$$Ag,\ AgCl,\ NaCl(c_1),\ NaHg_x,\ NaCl(c_2),\ AgCl.\ Ag,$$

by the electromotive force of the cell with transport, we obtain the transport number of that ion with respect to which the electrodes employed are not reversible, in our instance thus the transport number of the cation. Of course, it is supposed thereby that within the limits of the compared concentrations this transport number changes only imperceptibly with concentration of the solution, which is true for sodium chloride solutions. Comparing in this way the electromotive force of the cells without transport with that of the cells with transport, once with, the other time without the membrane, we ascertain the influence which the parchment membrane exerts on the transport number of the cation in the separate concentration intervals of the electrolytes considered. The electromotive forces of cells without transport and with solutions of sodium chloride have been measured by H. S. Harned,[4]) who gives the following values:

[4]) H. S. Harned: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, *51*, 416.

m moles	E. m. f. (volts)
0·2 : 0·1	0·03247
0·5 : 0·1	0·07566
1·0 : 0·1	0·10957

These values can be used for calculating the (Hittorf's) transport numbers for the ion $Na^{\cdot}$ which are given in Table III. The transport numbers obtained by this method are valid, of course, for a mean concentration between those compared. The agreement with values of transport numbers found by other methods is, of course, the better, the smaller is the difference of the concentrations on both electrodes. From the values found it must be concluded, that the presence of the membrane increases the transport number of the cation $Na^{\cdot}$ in solutions of sodium chloride at all concentrations (lowering thus the transport number of the anion Cl'), this increase being the less pronounced, the more different are the electrode concentrations thus compared. This is in accord with our opinion that the Cl' anions are adsorbed by the parchment membrane especially in very dilute solutions. In concentrated solutions of sodium chloride the presence of the parchment membrane does not change the transport of the ions of sodium chloride to any appreciable degree, as if the membrane were not present. At lower concentrations of this electrolyte, however, the adsorption of the Cl' anions becomes more and more pronounced, wherefore the transport number of the cation $Na^{\cdot}$ continually increases, this being in accord with our opinion mentioned earlier.

Table III.

Solutions of $NaCl$.

Ratio of electrode concentrations	E. m. f. (in volts) with transport: Without membrane	With membrane	Transport number of cation: Without membrane	With membrane
0·2 : 0·1	0·0124	0·0142	0·382	0·437
0·5 : 0·1	0·0288	0·0315	0·381	0·416
1·0 : 0·1	0·0417	0·0443	0·381	0·404
1·5 : 0·1	0·0496	0·0517	0·381	0·397
2·0 : 0·1	0·0557	0·0577	0·381	0·395
0·1 : 0·01*)	0·0433	0·0596	0·409	0·563

*) The last line containes the results of measurements made by A. J. Allmand and W. Pollack: *J. Chem. Soc.* 115, 1020 (1919). They found for the ratio of the electrode concentrations 0·1:0·01001 of the cell without liquid junction an e. m. f. of 0·1058 volts.

Analogous calculations of the transport number of the cation in solutions of barium chloride are based on measurements of concentration cells with and without transport made by W. W. Lucasse.[5]) Using his procedure and his graphical method we arrived at the values contained in Table IV, the first column of which gives the molarity m, the fifth one the transport numbers of the cation $Ba^{\cdot\cdot}$ in absence of parchment membrane, and the sixth one those obtained in presence of this membrane. From comparison of both these last values it follows, that in the presence of the parchment membrane the transport number of the ion $Ba^{\cdot\cdot}$ is increased in dilute solutions, whereas it is decreased in more concentrated solutions. It seems thus, that the behaviour of the parchment membrane in solutions of barium chloride is more complicated than could be expected according to our above-mentioned conception. Because the transport number of the cation $Ba^{\cdot\cdot}$ in presence of a parchment membrane is continually decreasing with increasing concentration, it can be concluded, that the influence of adsorption of the Cl' anions diminishes continually, and it appears as if at higher concentrations the adsorption of the Cl' anions would be replaced by that of the cations $Ba^{\cdot\cdot}$.

Table IV.

Solutions of $Ba\ Cl_2$.*)

Ratio of electrode concentrations	E. m. f. in volts (W. W. Lucasse's measurements)	E.,m. f. in volts	E. m. f. in volts With membrane	Transport number of cation (also Lucasse's data)	Transport number of cation. With membrane
0·01	0·0	0·0	0·0	0·439	$0{\cdot}50_7$
0·01923	0·00927	0·0094	0·0106	0·432	$0{\cdot}44_1$
0·03815	0·01852	0·0186	0·0192	0·423	$0{\cdot}37_2$
0·07977	0·02804	0·0288	0·0282	0·410	$0{\cdot}35_8$
0·1791	0·03941	0·0394	0·0366	0·393	$0{\cdot}29_3$

Moreover, when in measuring the electromotive force of the cells with barium chloride solutions we used an entirely new membrane, we observed that the electromotive force increased slowly during about one hour by 0·5 to 1 millivolt. Then this increase stopped, and when (after the electromotive force had reached a constant value) we ex-

[5]) W. W. Lucasse: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, *47*, 743.

*) The transport numbers contained in this table correspond approximately (in contradistinction to Table III) to concentrations given in the first column.

changed the old solution for a new one of the same concentration, the electromotive force did not change any more. This phenomenon is undoubtedly connected with adsorption of barium chloride by the membrane, and has not been observed on solutions of sodium chloride.

Summary.

The cation transport numbers in solutions of $NaCl$ and $BaCl_2$ resp. have been determined from the e. m. f. of concentration cells with liquid junction in presence of a parchment membrane and without it. It has been ascertained that the presence of this membrane increases the transport number of the cation $Na^{\cdot}$ at all concentrations of sodium chloride investigated, this increase being the less pronounced the more different are the compared concentrations of the electrode solutions (see Table III). This can be understood under the supposition, that at higher concentrations the parchment membrane does not change in an appreciable measure the transport of sodium chloride, but that at lower concentrations an adsorption of the Cl' anion by the membrane comes more to the foreground. In dilute solutions of barium chloride the transport number of the cation $Ba^{\cdot\cdot}$ is also increased in presence of the parchment membrane, being, on the contrary, decreased in more concentrated solutions, which seems to indicate that the adsorption of the Cl' ions at lower concentrations is replaced at higher concentrations by the adsorption of the $Ba^{\cdot\cdot}$ ions.

Institute of Theoretical and Physical Chemistry,
Česká vysoká škola technická, Brno,
Czechoslovakia.

A SIMPLE METHOD FOR THE SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ORGANIC DYESTUFFS AND OTHER COLOURED SUBSTANCES.

By JAROSLAV B. CHLOUPEK.

Many years ago, Professor J. Formánek with his collaborators showed that a systematic absorption spectrum analysis using simple reagents can be an excellent guide for the colorist and every worker interested in dyestuffs.[1]) He has also worked out a system of qualitative analysis of metals by using the characteristic changes in the absorption spectrum of alcannine in the presence of metallic salts.[2]) His technique, although it is to be found in several handbooks, does not seem to have gained very many followers, probably because of the extensive personal experience needed for the correct interpretation of the results. The position of the maxima of the absorption bands is, in general, not too easy to measure with precision, as is best shown by serious discrepancies between the results of several workers even in a simple case.[3])

The *extinction* curves are by far more characteristic but the necessary procedure in obtaining them is very tedious and involves the use of costly apparatus and materials;[4]) excluding, furthermore, the *direct visual* observation of the curves. The present author believes to have solved this problem for technical purposes in a very simple way by appropriate use of the *diffusion* of the molecules of coloured substances in a non-absorbing solvent medium. The idea itself (found independently) is not new. Adinolfi[5]) has photographed a solution diffusing slowly upwards from the solid absorbing substance to form a concentration gradient.

His aim was to obtain an approximate idea of the course of the absorption curve before taking the series of photographs necessary for the quantitative evaluation of the extinction. His procedure has obvious advantages in that it is not limited to the visual region only. But, on the other hand, this method is not rapid enough for routine work and the use of a solid substance (often very slowly soluble in the

cold) and of photographic recording presents several disadvantages. The direct *visual* procedure that forms the subject of this short note makes use of *solutions* of the substances in question previously prepared by gently heating the appropriate amount of the coloured substance in glycerol or (cheaper, and generally quite as good for this purpose) in concentrated sucrose solution. A little amount of this solution, when cold, is put in an ordinary absorption cell and a layer of water or of a dilute solution of reagents such as prescribed by Formánek (l. c. 1) is carefully added above it by means of a pipette with its outlet capillary curved upward. As we need a diffusion layer only some millimetres high (the height of the slit of an ordinary medium-size spectroscope being 5—10 *mm*), the diffusion proceeds rapidly enough to permit the observation to be carried out in about half an hour from the beginning of the experiment. The lines contouring the shadowed parts are much sharper than on a photograph and one can locate very easily the position of the maxima and minima. In order to characterize the *relative* height of these, if convenient, the present author makes use of an ordinary workshop micrometer placed directly before the slit so as to project the sharp image of its edges above and below the spectrum. The distances read on the divided drum head together with the breadth approximately found by the use of the divided shutters forming ordinarily part of the eyepiece can serve to make a well-proportioned sketch of the curves on a suitably ruled coordinate paper. When making exact determinations of the position of the absorption maxima and minima, the writer prefers another (shortly called "prism") method of observation. Its principal feature consists in the use of a rectangular prism made of glass of relatively low refractive index together with a quadrate absorption cell. The prism takes the function of the Schulz' body. The path of light before the slit is, of course, broken and the source must be accordingly inclined. The prism gives the necessary variation of the thickness of the absorbing solution and makes possible the visual observation of the whole of the absorption curves at one glance. The relative heights of the absorption maxima and minima can be recorded here with sufficient accuracy by means of the measuring device described above.

Sometimes it is possible to make a permanent comparison sample by the former method in this manner: a strip of a photographic plate (undeveloped) freed from silver salts in the usual way is suspended in the diffusing solution of the dye. After a short time (½ to 1 hour) it is washed carefully and dried. These colour "wedges" are sufficiently

stable, as far as could be ascertained. In some cases, the use of appropriate mordants suggests itself.

The height of the prism is not limited by the height of the slit. One can conveniently use a simple projector to make possible the use of larger prisms if at hand. The writer has found the ordinary totally reflecting prisms of three centimeters side length quite useful.

It is necessary to justify the use of the concentration gradients formed by the diffusion process. The extinction law requires an exponential decrease of concentration. For qualitative purposes, an approximation is, of course, quite sufficient. The laws governing diffusion are complicated, especially when more than one diffusing substance is to be taken into consideration.[6]) Ricketts and Culbertson[7]) have tabulated the corresponding relations for some cases. The expressions are very complex but for our case one can schematize them by writing:

$$c_0/c = B \, . \, e^{m. \, n. \, \ldots}$$

where B, m, n,... stands for the respective expressions varying according to conditions. One can also see immediately the validity of the use of the diffusion gradients in our case.

The curves observed are, of course, slightly deformed in the vertical direction due to the curved path of light in a solution of gradually changing refractive index. But this is without importance for the first method outlined here (in the "prism" method there is no curvature). The procedures described are not without their merit for teaching; e.g. one can demonstrate the beautiful absorption curve of purple iodine vapour by letting it diffuse slowly upwards in a gently heated vessel placed before the slit (the use of a projection screen is here indicated). Also, one can superpose an organic solvent immiscible with water on an aqueous solution of a coloured substance soluble also in this solvent and observe, after a certain time, *two* extinction curves, one above the other, that may show some characteristic differences due to the action of the solvent on the dye. Or again, one can expose a solution that colours itself by oxidation in contact with the atmosphere and see directly the absorption curve of the reaction product slowly formed. The present writer has published elsewhere[8]) an example of similar sort where a solution of potassium permanganate in 10 M H_2SO_4 showed the extinction curve of (MnO_4) in the course of a transformation to quadrivalent manganese sulphate, the reaction starting at the meniscus and spreading slowly downward.

Summary.

Two simple methods for the direct *visual* observation of the absorption curves of coloured substances in solution are briefly described, one based on *diffusion* from a glycerol or sucrose solution of the dye or similar medium of high concentration of the non-absorbing substance, this diffusion forming the necessary exponential concentration gradient. The other method uses a cuvette with a prismatic glass body of relatively low refractive index. Some examples of the application of the method are given.

Received, March 1933.

Physicochemical Laboratory,
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České vysoké učení technické, Prague.

References.

[1]) J. Formánek and E. Grandmougin, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1908—1912. Jul. Springer, Publisher.

[2]) J. Formánek, *Rozpravy II. tř. Čes. Akad.*, No. 36, 1900.

[3]) Cp. the results tabulated by B. Lange and C. Schusterius, *Z. f. phys. Chem.* (A) *159*, 298, 1932.

[4]) Hilger Publication No. 178, Jan. 1933. — L. S. Ornstein, W. J. H. Moll and H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie, F. Vieweg, Publisher, 1932.

[5]) A. Adinolfi, *Acc. Linc. 29*, [5] [2] 38, 87, 1920.

[6]) J. W. McBain and Tsun Hsien Liu, *J. Am. Chem. Soc. 53*, 59, 1931. B. Bružs, *Z. f. phys. Ch.* A. *162*, 31, 1932.

[7]) Ricketts and Culbertson, *J. Am. Chem. Soc. 53*, 2284, 1931.

[8]) J. B. Chloupek, *Chem. listy* 1933.

SUR LA CRISTALLISATION DU BENZONAPHTOL.
(Recherches sur la cristallisation sous le microscope.)

Par A. GLAZUNOV et K. ŠEFL.

I.

Travaux préliminaires concernant l'observation de la cristallisation en couches minces.

Chez la plupart des corps susceptibles d'une surfusion considérable il n'a pas été possible d'étudier la vitesse de cristallisation dans un intervalle de température un peu large, car outre l'espèce cristalline à étudier il s'en forme une autre et à la limite d'une espèce on en voit souvent naître une nouvelle.

Chez l'acide benzil-orthocarbonique on a réussi à suivre la vitesse de cristallisation jusqu'à l'intervalle de température de 140° à 60°. La masse fondue de ce corps devient très visqueuse à 60°, bien qu'il soit cassant comme le verre à 30°. De 135° à 55° les vitesses de cristallisation ont été mesurées dans un tube en *U* de 0·2 *mm* de diamètre intérieur et d'une épaisseur de 1 *mm*.

Aux températures plus basses, F. Dreyer effectua la mesure de la vitesse de cristallisation pour une couche ayant environ 1 *mm* d'épaisseur et qui se trouvait entre deux lames. Au moyen d'un micromètre oculaire il mesurait la distance entre la limite de cristallisation et la lame couvre-objet. Par un traitement approprié de la substance on y obtenait des centres de cristallisation et le produit surnageant le mercure était maintenu pendant un certain temps à une température constante.

Dans nos essais sur les corps en couches minces, nous employions des lames porte-objet sur lesquelles nous faisions fondre le corps étudié pour le comprimer ensuite, ce qui avait pour effet d'étendre la substance en une fine couche ayant tout au plus quelques fractions de millimètre d'épaisseur.

L'échantillon ainsi préparé a été observé, en lumière transmise, au moyen d'un microscope de Leitz. L'image produite par le microscope

a été projetée sur le verre dépoli d'une chambre obscure pour faciliter l'observation et obtenir des photographies. On observait en lumière ordinaire et en lumière polarisée entre nicols croisés. La mesure de la vitesse de cristallisation était fort commode; on l'effectuait sur le verre dépoli au moyen d'un chronomètre en se basant sur le grossissement connu.

Pour qu'il fût possible d'observer la cristallisation des couches minces de substances à des températures de surfusion variables, allant jusqu'au point de fusion, il était nécessaire de chauffer la substance

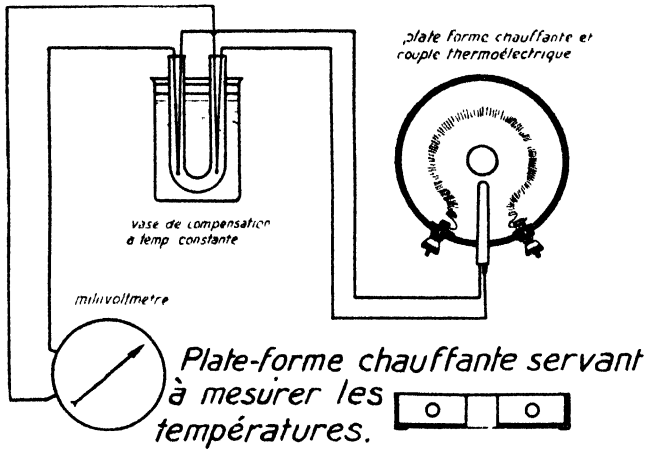


Fig. 1.

pendant un certain temps à une température constante. Afin d'obtenir un réglage facile de la température, nous avons construit une plate-forme chauffante qu'on met au-dessous de l'échantillon étudié. C'est un petit four à résistance dont le centre présente une ouverture par laquelle la lumière, envoyée par le réflecteur et réfléchie par le petit miroir, arrive de dessous dans la substance et, de là, dans l'objectif.

La plate-forme a été confectionnée en plâtre, vu que les températures employées ne sont pas trop élevées. Pour que la surface sur laquelle repose la substance soit aussi plane que possible, le plâtre se trouve entouré d'une gaîne en laiton, ce qui facilite le travail du plâtre d'une manière considérable.

La mesure des températures était effectuée au moyen d'un pyromètre. Le couple thermoélectrique était constitué par la paire constantan-cuivre qui donne 25 mV à 500°.

Le couple thermoélectrique muni d'un tube en quartz fondu est placé dans la plate-forme chauffante. Les deux autres bouts de la pile thermoélectrique vont dans un compensateur de température à huile, où ils sont reliés à des fils de cuivre allant aux bornes d'un millivoltmètre.

L'écart indiqué par ce dernier permet, après étalonnage de la plate-forme chauffante, de déterminer la température de cette dernière.

Le tableau I illustre la construction de notre tablette de chauffage.

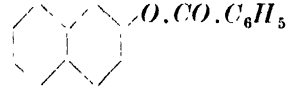
Les corps suivants, dont le point de fusion est emprunté aux tables de Landolt, ont été employés pour étalonner la plate-forme chauffante:

Substance	Point de fusion	Écart du millivoltmètre
nitrophénol ortho	44·3°	0·95
nitraniline ortho	71·5°	2·30
nitrophénol méta	96°	3·00
phénanthrène	99°	3·40
benzonaphtol	110°	3·75
nitraniline méta	114°	4·10
,, para	147°	5·20

II.

Détermination de la vitesse de cristallisation du benzonaphtol pour des surfusions variables.

Le benzonaphtol (naphtolum benzoicum)



s'obtient par benzoylation du β-naphtol sodé au moyen de chlorure de benzoyle.

C'est une poudre cristalline incolore, inodore, difficilement soluble dans l'eau, aisément soluble dans l'alcool et le chloroforme.

Comme point de fusion on donne 110°, ce qui s'applique à la forme I. En effet, au cours de nos recherches nous avons pu trouver une forme II qui est métastable dans les limites de température allant de celle du laboratoire jusqu'au point de fusion de la substance.

Le point de fusion de la forme II est situé à 97°. C'est à 94° que la vitesse de transformation de la forme II en la forme I atteint son maximum (voir plus bas).

Par une série d'observations et de mesures nous avons obtenu les résultats résumés dans la représentation graphique suivante et qui

indique la vitésse de cristallisation de la forme I du benzonaphtol en fonction de la surfusion, à partir du point de fusion, c'est-à-dire de 110°.

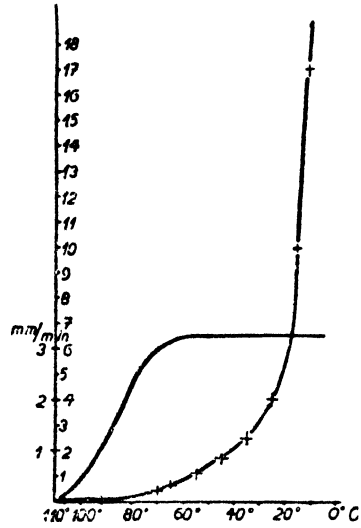


Fig. 2.

Vitesse de cristallisation et nombre des germes en fonction de la température pour le benzonaphtol 1.

Les mesures de la vitesse de cristallisation se laissent traduire par le tableau que voici:

visions	température	vitesse de cristallisation *mm*/mm.
3·55	105°	0·132
3·35	100°	0·810
3·15	95°	1·000
2·9	90°	1·430
2·7	85°	1·632
2·5	80°	1·992
2·1	71°	3·024
1·9	66°	3·18
1·6	59°	3·318
1·3	52°	3·36
1·0	45°	3·36

Le diagramme de la figure 2 donne la courbe de la vitesse de cristallisation en fonction de la température pour ces valeurs et, en même temps, celle du nombre des centres de cristallisation dont la détermination sera décrite plus bas.

III.

Détermination de la vitesse linéaire de cristallisation du benzonaphtol II pour des surfusions variables.

Le benzonaphtol II présentant une vitesse de cristallisation beaucoup plus grande que la forme I, on a dû opérer avec un grossissement moins fort pour que les lectures sur le verre dépoli soient commodes. Avant tout, nous avons déterminé le point de fusion de cette forme II; à cet effet, la température a été réglée dans des limites aussi étroites que possible de manière à obtenir pour la vitesse de cristallisation des valeurs égales à zéro.

Le point de fusion du benzonaphtol II s'est placé dans le domaine de températures correspondant à la division 3·2, ce qui est 97° environ.

A la température correspondant à 3·1 divisions, c'est-à-dire à 94° environ, la forme II se transforme très rapidement et entièrement en la forme I.

A la division 2·9 on ne peut pas encore observer une croissance de la vitesse de cristallisation de la forme II pour un grossissement 20×.

A la division 2·8, c'est-à-dire à 87° environ, on observe sur le verre dépoli de la chambre photographique à un grossissement 20×, que la croissance des cristaux de la forme II avance de 2 *cm.* dans 179 secondes environ, ce qui répond à une vitesse de cristallisation

$$\frac{20}{20} \cdot \frac{60}{179} \text{ soit environ } 0{\cdot}336 \ mm/\text{min.}$$

Les autres mesures ont été effectuées respectivement aux températures 85°, 80°, 76°, 69°, 52°, 45° et 39°.

Lors du rabaissement ultérieur de la température la vitesse de cristallisation se maintient à 14 *mm*/min. (moyenne), ce qui montre que pour ces températures elle a atteint un domaine indépendant de la température.

On ne saurait pousser la surfusion plus loin, car les mesures sont alors rendues impossibles par suite de la formation d'un grand nombre de centres de cristallisation. La vitesse de cristallisation est si considérable que la substance ne met plus que quelques secondes pour se prendre entièrement en cristaux.

Fig. 1.

Fig. 3.

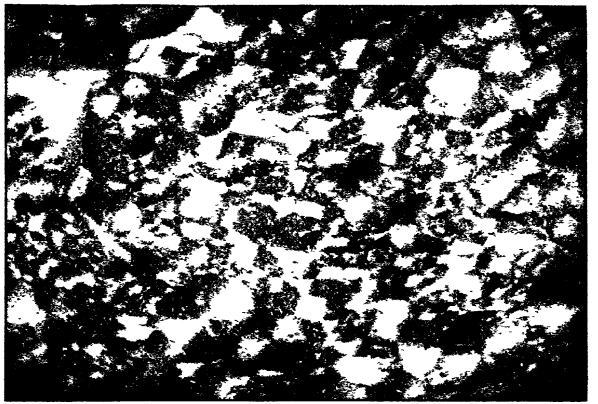
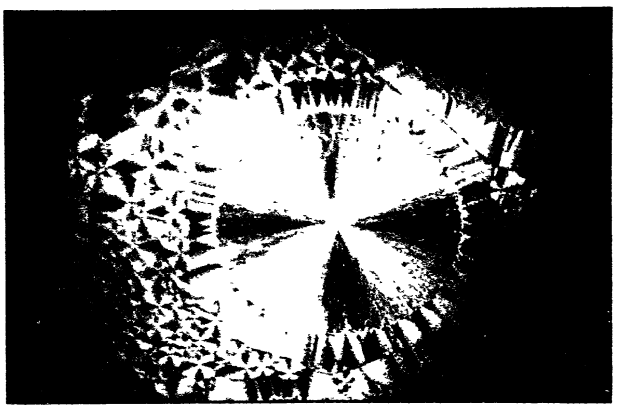


Fig. 2.

Fig. 4.



Tab. I.

Fig. 1.

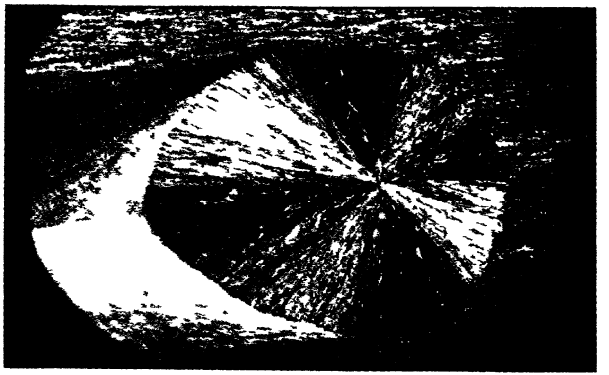


Fig. 3.

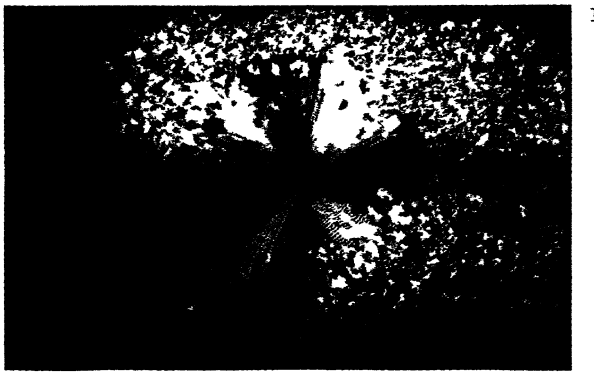


Fig. 2.

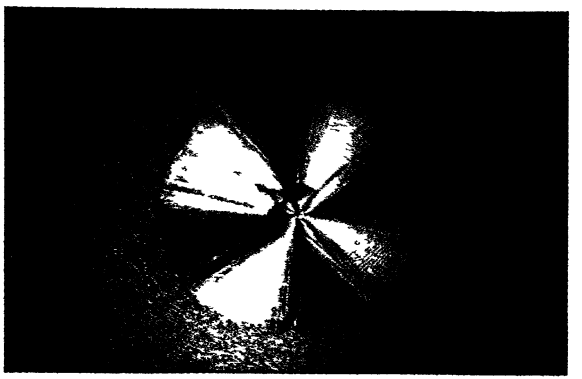
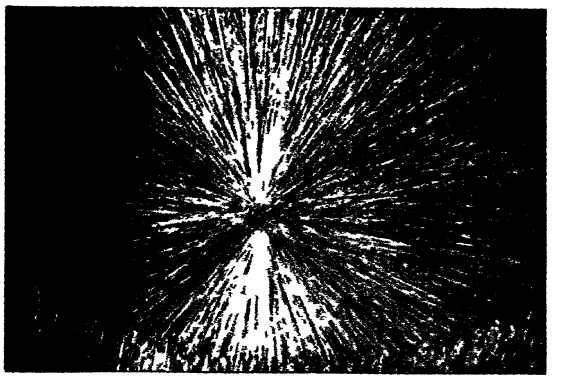


Fig 4.



Tab. II.

Les valeurs observées pour la vitesse de cristallisation du benzonaphtol sont rangées dans le tableau suivant (II):

divisions	température	vitesse de cristallisation *mm*/min.
3·2	97⁰	0·000
2·8	87⁰	0·336
2·7	85⁰	1·536
2·5	80⁰	2·850
2·3	76⁰	4·290
2·0	69⁰	6·540
1·3	52⁰	10·650
1·0	45⁰	12·000
0·7	39⁰	12·500

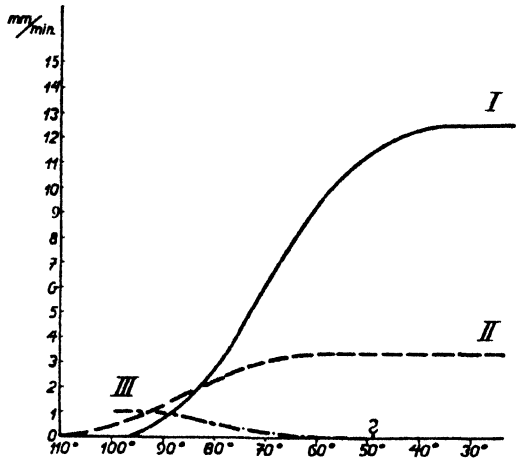


Fig. 3.

Courbe I. = vitesse de cristallisation de la forme II.
Courbe II. = vitesse de cristallisation de la forme I.
Courbe III. = vitesse de transformation de la forme II en I.

En portant ces valeurs dans le diagramme de la vitesse de cristallisation en fonction de la température on obtient la courbe donnée dans la fig. 3 à côté de la courbe correspondante de la forme I et de la courbe représentant la vitesse de transformation de ses formes (vitesse de transformation II—I).

Si l'on compare les deux courbes illustrant la vitesse de cristallisation des formes I et II en fonction de la température, on observe que celle de la forme métastable s'élève à des valeurs beaucoup plus fortes que celle de la forme stable.

Nous avons également observé les changements que subit la préparation renfermant l'une et l'autre formes si la température est successivement élevée jusqu'au point de transition de la forme II en I.

La figure 1 du tableau I montre un produit obtenu dans une masse fortement surfondue, où l'une et l'autre formes se sont séparées avec une vitesse de cristallisation assez considérable (la forme II ne présente pas d'anneaux concentriques). La figure 2 du même tableau nous montre le même endroit après chauffage à 90°. On y observe que la forme instable II commence à se désagréger, en nombreux points, dans la forme stable (I), alors que la forme I reste intacte. A partir des bords des cristaux de la forme I la transformation de la forme II en I progresse avec une certaine vitesse que nous avons mesurée plus tard et qui est égale à la vitesse de cristallisation de la forme I à la température de 90°. Si l'on porte la température à 106°, le passage de la forme II à la forme I s'accomplit si intégralement qu'il ne reste aucune trace de la ligne de démarcation des deux formes.

En outre, nous avons étudié l'influence de la trempe sur la formation et la transformation des deux formes.

Afin de pouvoir constater quelle est la forme de benzonaphtol qui se forme en trempant le produit dans l'eau courante, nous avons recuit le produit obtenu jusqu'à la température de transformation de la forme II.

La figure 3 du tableau I montre un échantillon de benzonaphtol recuit à un grossissement de 67 ×.

Après chauffage à 96°, on observe que la structure a complètement changé et qu'il ne reste plus aucune trace des agrégats de cristaux et des centres de cristallisation. Cela démontre que la forme I n'a pu être présente pas même dans la masse trempée, car elle aurait dû rester inaltérée et à partir des bords de ses cristaux on devrait voir progresser la transformation de la dite forme.

La trempe (à 15° environ) ne fournit donc que la forme II.

La figure 4 du tableau I représente la forme I issue d'un seul centre de cristallisation à la température normale du laboratoire.

Le produit a été brusquement refroidi par de l'eau courante, ce qui a eu pour effet qu'à partir des bords de la forme I la forme II commença à se propager de toute une série de centres nouvellement formés. A la température de trempe il se forme, dans tout le reste du produit, subitement un grand nombre de centres de cristallisation et les cristaux de la forme II qui en résultent finissent par remplir la surface restante.

La figure 1 du tableau II représente la forme I du benzonaphtol à l'état d'inclusion dans les cristaux de la forme II, dont la croissance a lieu à la température du laboratoire avec une vitesse beaucoup plus considérable.

Lorsque le produit avait été abandonné pendant quelques jours à cette température, on voyait se propager, à partir des bords de la forme d'inclusion, la nouvelle forme (stable).

Cette transformation ne s'effectua que successivement et avec une vitesse extrêmement faible à partir des germes cristallins nés à la ligne de séparation des cristaux de la forme I.

La figure 2 du tableau II montre des cristaux de la forme II issus d'un centre de cristallisation à la température du laboratoire. La croissance ultérieure de cet agrégat de cristaux a été arrêtée par la trempe dans l'eau courante.

Les cristaux qui se propagent à partir du centre cristallin pendant la trempe se sont accrus d'une toute petite longueur visible sous forme d'un anneau concentrique. La trempe fournit de nouveau une quantité énorme de germes cristallins, et toute une série de cristaux séparés subitement remplissent complètement le reste de la surface liquide en délimitant les cristaux croissant à 25° environ.

Ce produit a été abandonné de nouveau, pendant quelques jours, à la température du laboratoire. Pendant ce temps il s'est effectué une transformation des cristaux de la forme II en cristaux I, ainsi que le montre la figure 3 du tableau III.

On observe que la transformation des deux formes a eu lieu presque intégralement dans le domaine ayant subi la trempe, tandis que les cristaux nés à température plus élevée, c'est-à-dire à 25° environ, subissent cette transformation plus lentement. On peut en chercher la cause dans la stabilité différente des cristaux séparés à des températures différentes ou dans le fait que la tension superficielle entre les cristaux plus menus formés dans la trempe est plus grande que celle des cristaux plus gros formés aux environs de 25°.

Quant à la vitesse de transformation des deux formes, il en sera question plus bas.

Tammann, en mentionnant la vitesse linéaire de transformation de la forme instable en la stable désigne cette vitesse par *UG*. Cette vitesse, de même que la vitesse de cristallisation (*KG*) a été déterminée dans des tubes en *U*. Après avoir préparé les cristaux de la forme instable il les a amorcé par la forme stable, après quoi il a observé leur vitesse de transformation.

Ainsi qu'on peut s'y attendre, le domaine du maximum constant de la vitesse de transformation est beaucoup moindre que celui de la vitesse de cristallisation. Pour réaliser cette comparaison Tammann s'adressa à la benzophénone I p. de f. 48·3° et à la benzophénone III fusible à 25·2°.

Dans nos recherches sur le benzonaphtol nous avons observé la vitesse de transformation de la forme II en la forme I vers 91°. La transition a été suivie sur le verre dépoli de la chambre noire pour un grossissement 67 ×.

En observant la ligne de démarcation des deux formes nous avons constaté qu'à la température mentionnée cette ligne a avancé de 4 *cc* (en moyenne) dans 34 secondes (en moyenne), ce qui correspond à

$$\text{la vitesse de transformation à } 91^0 = \frac{40}{67} \cdot \frac{60}{34},$$

c'est-à-dire à environ 1 *mm*/min.

Cette valeur est un peu plus faible que la vitesse de cristallisation du benzonaphtol I à la même température.

Cette mesure a été effectuée pour la température limite à laquelle la forme II peut encore exister et où la transformation se fait avec a vitesse maximum. Le rabaissement de la température a pour suite de diminuer la vitesse de transformation qui aux environs de 80° est déjà si faible qu'on ne saurait la mesurer de cette manière.

En conséquence, il nous a été impossible d'établir la courbe *UG* en fonction de la température. Tant que la température de la substance n'atteignait pas 90° au moins, la transformation n'avait pas lieu. Mais alors elle s'accomplissait avec une telle rapidité qu'il n'a pas été possible de ramener la température de la substance à un degré plus bas, déjà mesurable, dans un intervalle de temps suffisamment court.

Les résultats de ces observations figurent sur le diagramme n° 3.

IV.

Détermination du nombre des centres de cristallisation chez le benzonaphtol I.

Nous avons déterminé le nombre des centres de cristallisation du benzonaphtol d'après la formule

$$\text{nombre des centres de cristallisation} = K \,.\, 1/f$$

dans laquelle f désigne la grosseur des grains, K une constante pour une température invariable.

Si l'on expose la substance à une température voisine du point de fusion (recuite), on observe un grossissement des cristaux et une diminution de leur nombre. Le corps tend à épouser la forme répondant au minimum d'énergie libre, pour que l'entropie devienne maximum. Le fait se manifeste par une absorption des petits cristaux au profit des gros. Cela nous explique aussi pourquoi aux températures voisines du point d'équilibre il se forme des cristaux de dimensions considérables.

La question de savoir ce qu'est un centre de cristallisation, n'a pas été éclaircie définitivement. De la notion de centre de cristallisation il faut distinguer nettement celle de germe de cristal.*)

Si l'on observe des faisceaux de cristaux issus d'un seul centre de cristallisation, ces cristaux paraissent partir d'un seul point. Si, toutefois, ce centre de cristallisation est soumis à un examen soigné, on ne tarde pas à remarquer que les choses ne sont point si simples qu'elles semblent être à première vue. En effet, au centre de cristallisation on observe tout un enchevêtrement de cristaux minuscules qu'on ne saurait résoudre pas même à des grossissements considérables.

Pour démontrer malgré cela que les centres de cristallisation se composent d'un nombre assez élevé de cristaux minuscules, nous avons photographié ceux du benzonaphtol (voir par exemple la figure 4 du tableau II).

Les cristaux croissent uniformément dans tous les sens, c'est-à-dire avec une vitesse égale. La courbe figurant à chaque moment l'allure du processus de cristallisation, formera un cercle, soit la projection d'un sphéroïde de l'espace à 3 dimensions dans l'espace à 2 dimensions. Le centre géométrique de cette sphère, ou du cercle observé par nous, sera le centre de cristallisation.

Du rapport entre le nombre des germes, la vitesse de cristallisation et la grosseur des cristaux, nous avons calculé les valeurs relatives des nombres des germes du benzonaphtol en fonction de la température.

Si l'on porte les valeurs observées dans le diagramme nombre des germes en fonction de la température, on obtient, avec la courbe pour la vitesse de cristallisation, des résultats assez satisfaisants (courbe fig. 2).

*) Voir: *Collection* III, nos 1 et 2. Glazunov: On the nature of crystallization centre.

Voici le tableau:

	température	valeur relative du nombre des germes
1)	107°	0·02
2)	92°	0·1
3)	70°	0·4
4)	65°	0·6
5)	55°	1·1
6)	45°	1·7
7)	35°	2·5
8)	25°	4·0
9)	15°	10·0
10)	10°	17·0

Conclusions.

De tout ce qui a été dit plus haut il ressort que notre méthode pour mesurer la vitesse de cristallisation et le nombre des centres de cristallisation, éventuellement la vitesse de transformation, donne d'excellents résultats et que, à la différence des procédés où les mesures sont opérées en tubes, elle permet d'observer le processus de manière directe, et cela à des grossissements considérables.

La petitesse du poids de la matière mise en œuvre (quelques milligrammes) rend possible d'éliminer l'influence de l'ambiant, de sorte que le processus s'accomplit effectivement à la température indiquée par le pyromètre.

La méthode que nous avons employée dans notre étude, est celle dont on se sert ordinairement dans le travail des métaux, c'est-à-dire la recuite et la trempe. Ainsi qu'on le voit dans nos figures, elle nous a donné de très bons résultats. De même que dans l'étude des systèmes métalliques, la température de transformation d'une forme dans l'autre a pu être déterminée d'après la température de la plate-forme chauffante.

Dans notre méthode, la transformation se laisse observer de façon directe encore au microscope, aussitôt que la température de la plate-forme s'abaisse au-dessous du point de transition.

Institut de Métallurgie théorique
à la Haute École des mines de Příbram
(Tchécoslovaquie).

SUR UNE PROPRIÉTÉ INCONNUE DES COMPOSÉS DE CERTAINS ÉLÉMENTS CHIMIQUES

par J. ŠTĚRBA-BÖHM et Mlle A. DORABIALSKA.

Au cours des recherches sur les effets thermiques anomaux de quelques minéraux radioactifs,[1]) l'un de nous a constaté que les composés de l'yttrium et du lanthane se comportent dans le microcalorimètre adiabatique comme s'ils présentaient une source continue d'énergie thermique de l'ordre 10^{-3} cal. par heure et gramme de substance. Pour étudier ce phénomène, il fallait reprendre les expériences avec des composés spectroscopiquement purs afin d'éliminer la suggestion que l'effet observé peut être causé par la présence de certaines impuretés. Dans nos expériences nous avons employé des composés complètement exempts de matières radioactives dans le but d'éliminer toute influence secondaire pouvant produire le moindre effet calorique, qui ne s'oxydent pas à l'air et ne perdent pas d'eau ni n'attirent l'humidité. En outre, il a fallu décider si cette propriété inconnue appartient uniquement à l'yttrium et au lanthane ou si elle est plus générale.

Pour résoudre cette question, nous avons effectué une série de mesures microcalorimétriques d'orientation, en choisissant comme objet d'étude, à côté des composés d'yttrium et de lanthane, des substances contenant des éléments chimiques appartenant à différents groupes du système périodique. La technique expérimentale était la même que dans les travaux précédents de l'un de nous dans ce domaine,[2]) c'est à dire nous nous sommes servi du microcalorimètre adiabatique construit par M. W. Świętosławski et Mlle A. Dorabialska.[3])

Les mesures microcalorimétriques ont été effectuées suivant la technique expérimentale élaborée par l'un de nous[4]) pour les substances faiblement radioactives. On suspendait la substance, sous forme d'une

---

[1]) A. Dorabialska: *Roczniki Chem.*, 12, 416 (1932).

[2]) A. Dorabialska: *Roczniki Chem.*, 9, 494 (1929); *Bull. Acad. Pol.*, 1929, 487.

[3]) W. Świętosławski et A. Dorabialska: *Comptes rendus* 185, 763 (1927); *Roczniki Chem.* 7, 559 (1927).

[4]) A. Dorabialska: loc. cit.

pastille de quelques grammes, au couvercle du microcalorimètre à la place du calorimètre intérieur. A l'intérieur de la substance on plaçait l'une des soudures d'un couple thermo-électrique de constantane et de cuivre, l'autre soudure était fixée dans l'enveloppe métallique de l'appareil. Le couple thermo-électrique était lié au galvanomètre au moyen du conducteur en cuivre. Conformément à la méthode de travail avec le microcalorimètre adiabatique la température de l'enveloppe extérieure est maintenue constante pendant longtemps. Dans le cas d'une substance inactive au point de vue thermique on observe après quelque temps une égalité de températures des deux soudures, le galvanomètre étant stabilisé au zéro. Cependant, lorsque, à température extérieure constante, le galvanomètre montre une déviation croissante, on suppose que la température de la pastille augmente et on chauffe l'enveloppe extérieure pour ramener le galvanomètre au zéro. Au cours de l'expérience on mesure la vitesse avec laquelle on chauffe l'enveloppe extérieure pour maintenir le galvanomètre au zéro. Cette vitesse, exprimée en degrés par heure (Δt), doit exprimer l'accroissement de température de la substance étudiée quand elle s'échauffe d'elle-même.

Nos recherches étant surtout des recherches d'orientation, nous avons borné nos expériences aux conditions de travail dans lesquelles on peut observer la différence entre les propriétés des composés d'yttrium et de lanthane et celles d'autres substances: nous avons donc cherché des éléments chimiques dont les composés se comportassent dans le microcalorimètre adiabatique d'une manière quantitativement comparable à ceux de l'yttrium et dú lanthane. C'est pourquoi nos études ne comprennent pas d'effets de l'ordre du débit de chaleur de substances radioactives faibles, d'autant moins tels que de rubidium ou de potassium. Au point de vue pratique, nous nous sommes borné à mesurer les accroissements de la température du système microcalorimétrique supérieurs à $0{\cdot}001^0$ par heure.

Les résultats numériques des mesures effectuées dans le microcalorimètre adiabatique sont donnés dans le tableau ci-joint où l'on trouve la formule chimique du composé étudié et l'accroissement de température du système par heure (Δt), mesuré dans les conditions expérimentales signalées plus haut.

Ces résultats ne sont pas exprimés en calories, parce que nous ne connaissons pas encore en quoi consiste le phénomène. En effet, il est difficile de donner une expression numérique au phénomène, quand on ne peut pas vérifier si, dans les conditions de l'expérience, on mesure un processus purement thermique ou si, peut-être, on observe

l'effet extérieur d'une somme de plusieurs processus liés ensemble, de caractère différent. C'est pourquoi nous ne voyons dans les nombres obtenus qu'une expression numérique d'un processus énergétique. Pour l'orientation, cela doit suffir en attendant.

Tableau I.

Mesures microcalorimétriques d'une série de substances pures.

Substance	Δt	Substance	Δt
Sc_2O_3	0·0501	Ta_2O_5	0·0023
$Sc(HCOO)_3$	0·0167	$Ca_2P_2O_7$	0·000
Y_2O_3	0·0212	As_2O_3	0·0052
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	0·0122	Sb_2O_3	0·0072
CeO_2	0·000	Bi_2O_3	0·0060
Pr_4O_7	0·0239	$Co(NH_3)_5\ Cl\ Cl_2$	0·000
Nd_2O_3	0·000	BeO	0·000
Sm_2O_3	0·000	Al_2O_3	0·000
$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\ H_2O$	0·000	TiO_2	0·000
Yb_2O_3	0·000	$CsCl$	0·000
NH_4VO_3	0·000	Tl_2SO_4	0·000
Nb_2O_5	0·0191		

Par les valeurs insérées au tableau on constate que 10 composés chimiques, des 23 étudiés, se comportent dans le microcalorimètre adiabatique comme s'ils présentaient une source continue de chaleur: en présence d'un couple thermo-électrique de constantane et de cuivre, ils provoquent une déviation du galvanomètre compensé par l'accroissement de température du système indiqué dans le tableau. Dans les conditions de l'expérience les 13 composés restants ne montrent pas cette propriété.

Il n'est pas sans intérêt de rassembler les résultats obtenus au point de vue des divers éléments chimiques contenus dans les composés étudiés. Rangeons les éléments contenus dans nos substances dans 'ordre des poids atomiques croissants, en indiquant à côté du symbole chimique les nombres atomiques et la proportion, exprimée en pourcent, par laquelle ces éléments se trouvent représentés dans la lithosphère.[1]) Les éléments soulignés montrent la propriété énergétique en question. On obtient le tableau suivant:

[1]) D'après Vernadskij: „*Essai de géochimie*".

1 *H*	4 *Be*	6 *C*	7 *N*	8 *O*
1 — 10%	10^{-3} — 10^{-2}	10^{-1} — 10^{0}	10^{-2} — 10^{-1}	10
13 *Al*	15 *P*	17 *Cl*	20 *Ca*	**21 *Sc***
1 — 10	10^{-1} — 10^{0}	10^{-1} — 10^{0}	1 — 10	10^{-1} — 10^{-4}
22 *Ti*	23 *V*	27 *Co*	**33 *As***	**39 *Y***
10^{-1} — 10^{0}	10^{-2} — 10^{-1}	10^{-3} — 10^{-2}	10^{-5} — 10^{-4}	10^{-3} — 10^{-2}
41 *Nb*	**51 *Sb***	55 *Cs*	**57 *La***	58 *Ce*
10^{-5} — 10^{-4}	10^{-5} — 10^{-4}	10^{-4} — 10^{-3}	10^{-5} — 10^{-4}	10^{-2} — 10^{-1}
59 *Pr*	60 *Nd*	62 *Sm*	64 *Gd*	70 *Yb*
10^{-5} — 10^{-4}	10^{-5} — 10^{-4}	10^{-7} — 10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
	73 *Ta*	81 *Tl*	**83 *Bi***	
	10^{-4} — 10^{-3}	10^{-6} — 10^{-5}	10^{-4} — 10^{-3}	

On voit par ce tableau que la propriété étudiée par nous semble appartenir principalement aux éléments à nombres atomiques impairs et qui se rencontrent en faible proportion dans la lithosphère. En général, l'ensemble de nos expériences paraît confirmer la supposition faite déjà par l'un de nous[1]) que dans les conditions des mesures microcalorimétriques on observe une propriété atomique qui peut dépendre de la désintégration de l'élément. Le fait que la propriété en question paraît appartenir surtout aux éléments à nombres atomiques impairs pose le problème de la possibilité d'une désintégration protonique. La désintégration protonique du noyau atomique se fait sans effets de rayonnement, mais avec effet calorique. On ne saurait expliquer ce phénomène que de la manière suivante: Le proton contenu dans le noyau le quitte volontairement; il s'unit à un électron de la sphère extérieure, forme de l'hydrogène et, en même temps, un isotope de l'élément qui le précède dans le système périodique.

Exemple:

$Sc_{45} \rightarrow Ca_{44}$, $Y_{89} \rightarrow Sr_{88}$, $La_{139} \rightarrow Ba_{138}$, $As_{75} \rightarrow Ge_{74}$,
$Sb_{121} \rightarrow Sn_{120}$, $Sb_{123} \rightarrow Sn_{122}$, $Bi_{209} \rightarrow Pb_{208}$, $Pr_{141} \rightarrow Ce_{140}$, etc.

Résumé.

En connexion avec les travaux de l'un des auteurs,[2]) on a effectué de nouvelles recherches sur une propriété inconnue de certains éléments

[1]) A. Dorabialska: *Roczniki Chem.*, 12, 416 (1932).
[2]) A. Dorabialska: loc. cit.

chimiques. Cette propriété consiste en ce que les composés de ces éléments chimiques à nombre atomique impair se comportent dans le microcalorimètre adiabatique comme s'ils présentaient une source continue de chaleur.

Au moyen du microcalorimètre adiabatique on a étudié les substances suivantes chimiquement pures: Sc_2O_3, $Sc(HCOO)_3$, Y_2O_3, $La_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$, CeO_2, Pr_4O_7, Nd_2O_3, Sm_2O_3, $Gd_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$, Yb_2O_3, NH_4VO_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, $Ca_2P_2O_7$, As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3, $CO(NH_3)_5Cl . Cl_2$, BeO, Al_2O_3, TiO_2, $CsCl$ et Tl_2SO_4. Les expériences effectuées ont montré que les composés de *Sc*, *Y*, *La*, *Pr*, *Nb*, *Ta*, *As*, *Sb* et *Bi* présentent la propriété énergétique étudiée, tandis qu'on a rien observé chez les autres composés. Tous ces éléments actifs sont caractérisés par leurs nombres atomiques impairs et se rencontrent en faible proportion dans la lithosphère, ce qui suggère l'idée que la propriété étudiée est en connexion avec la désintégration atomique des éléments.

Le fait n'a pu être constaté que chez quelques éléments à nombre atomique impair, comme p. ex. chez *Al*, *P*, *V*, *Co*, *Cs*, *Tl*. On pourrait l'expliquer par une désagrégation thermique (thermoactivité) minimale, dont l'effet calorique n'a pu être mesuré jusqu'ici. L'un de nous (Mlle Dorabialska) continue à étudier cette intéressante question.

Institut de Chimie pharmaceutique et appliquée
de l'Université Charles à Prague
(Tchécoslovaquie).

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXIII. — THE MICRODETERMINATION OF CYSTEINE AND CYSTINE IN THE HYDROLYSATES OF PROTEINS, AND THE COURSE OF THE PROTEIN DECOMPOSITION

by R. BRDIČKA.

The results of an investigation of the catalytic hydrogen deposition at the dropping mercury kathode from solutions of thio-acids or their disulphidic forms in cobaltous chloride solution containing a buffer mixture of ammonium chloride and ammonia were described in a preceding paper.[1]) It could be expected that the reaction mechanism of this catalysis, which was ascribed to the presence of the complexes between thio-acids and the cobaltous ion, would be analogous also in the case of proteins, which show similar effects under similar conditions.[2])

According to this supposition the polarographic effect produced by proteins in the presence of cobaltous ion is due to the sulphydryl group contained in the protein molecule. The sulphydryl group may act either primarily or in the disulphidic form which is electroreduced at the dropping kathode. The latter possibility is more probable although the observed polarographic effect does not allow to distinguish between the individual effects of the sulphydryl and the disulphide groups.

The binding of the cystine nucleus in the polypeptide molecule, or in another more complex structure, can cause certain deviations in the shape of the polarographic curve which fact can be employed for differentiating between the catalytic effects of a protein and that of a simple thio-acid. Thus in the presence of proteins the catalytic reduction of hydrogen proceeds at a potential which is by about 0·2 *v* more positive than in the case of cysteine. The polarographic curve in the presence of proteins exhibits two characteristic reduction stages. Further, the proteins also produce a polarographic effect in the presenec of cobaltammine,[2]) whereas thio-acids do not under these conditions promote the catalysis of hydrogen deposition.

The influence of the peptide group on the values of the dissociation

constants of amino-acids is known to be of considerable magnitude; therefore it can be expected that the neighbourhood of proteinic groups may also modify the behaviour of the disulphidic, resp. sulphydryl groups in the protein.

Besides cystine the protein molecules can contain also another sulphur constituent named methionine which was discovered in 1921 by Mueller.[3]) By employing a method suggested by Pollak and Spitzer[5]) modified[4]) for the estimation of methionine in proteins Baernstein[6]) succeeded in determining the distribution of organic sulphur of proteins among cystine, cysteine and methionine.

The quantitative agreement of the total sulphur content in protein with the sum found in the named constituents may be taken as a proof that practically no other decomposition products containing sulphur are formed on the acid hydrolysis of proteins. The amount of sulphur corresponding to methionine in proteins can vary between 26 and 90 per cent of the total sulphur content.[6]) On the other hand Rimington[7—11]) and Barrit and Rimington[12]) have shown that in keratins almost all the sulphur is bound in the cystine nucleus so that e. g. wool contains at most 0·5% of methionine, i. e only about 3 per cent of the total sulphur[13]) and this amount lies within the limits of experimental error of the colorimetric Folin-Marenzi[14—15]) method for its determination.

In our case very small traces of cystine or cysteine in presence of buffered solutions of cobaltous chloride catalyse the hydrogen deposition enormously. This effect is specific only for thio-acids, the other amino-acids having no influence in this respect. Therefore, the polarographic effect can be employed for the determination of cystine and cysteine in protein hydrolysates. The present author has shown that the height of the wave of the catalytic hydrogen deposition is a function of the concentration of cystine resp. cysteine, which can be represented graphically by a curve.[1])

The curve derived from standard solutions of known concentrations of cystine or cysteine may serve for the determination of their concentration in protein hydrolysates. It has to be remembered that cystine gives the same catalytic wave as a twofold amount of cysteine. Therefore the calibration curve permits us to determine only the sum of these compounds expressed either as cysteine or as cystine.

The solutions which suit best for such determinations should contain from 5×10^{-6} to 10^{-4} molar concentration of cystine. If 10 *ccs* of such a solution are used for electrolysis the quantity of cystine which

can be determined in this way, would be 0·012—0·24 *mg*. Our method is thus a micro-analytical one. Solutions with higher contents of cystine cannot be analysed with precision because at high concentrations the variation of the wave height with increasing concentration is too small to be discerned accurately. On the other hand, the solutions having a cystine content below the lowest limit stated above can show irregularities in the analytical results owing to adsorption on the walls of the glass vessels containing the solution under analysis.

Experimental part.

The experimental arrangement employed was the same as reported in two preceding communications by the author.

First of all the author has investigated whether the determination of cystine in acid hydrolysates is influenced by the presence of other decomposition products of proteins. Keratins were chosen for this investigation because of their high content of cystine, and further because they contain only a negligible amount of methionine the behaviour of which was not known.

The acid hydrolysis was carried out exactly as in the usual colorimetric determination[11—12]) of cystine by the Folin-Marenzi method. About 0·5 *g* of the wool yarn was boiled for 6 hours in 100 *ccs* of distilled hydrochloric acid in a flask fitted with a reflux condenser. 0·1 *ccs* of this hydrolysate was added to 2 *ccs* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$, made alkaline by 2 *ccs* of 1 *n* NH_3, and the mixture made up to 10 *ccs* with water. The resulting solution had approximately the composition required for a polarographic cystine test. The curves obtained with this solution showed the characteristic wave having a rounded maximum of the current; the curve had precisely the same appearance as was found with solutions of cystine.

When the hydrolysis was carried out for a shorter time than stated above, the corresponding wave did not exhibit the maximum of the current, and the current increase was accompanied with irregularities due probably to the presence of minute particles of colloidal products of the imperfectly decomposed tissue. It was evident also that the shape of the curve was due to the combined action of protein and cystine.

In order to resolve these effects the incompletely hydrolysed solution was added, under the same conditions as before, to a solution of cobaltammine, which is indifferent towards cystine. In this way a perfect curve was obtained which characterises proteins only[2]) and

thus the influence of cystine was entirely eliminated. It is interesting to note that such hydrolysates respond also to the known polarographic protein test with ammonium chloride solution alone.[16]) (See fig. 1.)

The protein wave with solutions of cobaltammine and ammonium chloride decreased on further hydrolysis whereas the wave obtained with solutions of cobaltous chloride showed the prevalent influence of cystine, until, after the completion of hydrolysis, the curve with

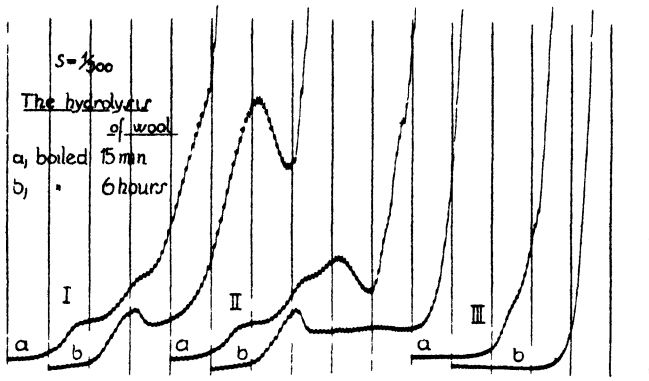


Fig. 1.

100 × dilute sample of 0·3 *g* wool boiled with 50 *ccm* 5 *n* HCl, electrolysed in
I. 2×10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3,
II. 3×10^{-3} *n* $Co(NH_3)_6Cl_3$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3,
III. 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3.

the latter solution attained the normal shape characteristic of cystine. Thus, these preliminary experiments have shown that the course of the acid hydrolysis can be followed quickly and easily, and the end point of the hydrolysis can be well ascertained. The more detailed study of the kinetics of this reaction is given below.

In a similar (qualitative) manner as for sheep's wool, cystine was detected in the hydrolysates of the following substances: human hair, serum and its fractions, blood-albumin, beef, sheep's brains, rye flour, egg-albumin, pituitary and thyroid hormones and other proteinic substances. The curves have been always very well reproducible so that the method is suitable even for the quantitative determination of cystine.

Gelatine and the purest silk did not show the polarographic catalytic effect either during the hydrolysis or after its completion. It is known that just these proteins do not contain cystine, and this fact is especially important because it corroborates our statement that the polarographic effect of the protein is due to the presence of the cystine nucleus.

The experiments to establish the conditions for the quantitative determination of cystine were first carried out with keratins, these substances being the most suitable ones as explained above. 0·025—0·1 *g* of pure wool yarn was hydrolysed with 10—25 *ccs* of 5 *n* hydrochloric acid (18·23%). The solution was boiled in an Erlenmeyer's flask of 50 *ccs* capacity which was provided with a ground glass stopper connected with a reflux condenser. The regularity of boiling was insured by means of several capillaries of the shape proposed by Markovnikoff put in the flask. After boiling for about 6 hours the hydrolysate was made up to 100 *ccs* with distilled water, filtered, and the normality of hydrochloric acid determined by titration. Then the solutions were prepared for polarographic analysis in such a manner as to obtain the following concentrations of the individual constituents: 10^{-3} *n* or 2×10^{-3} *n* $CoCl_2$ in 0·1 *n* NH_4Cl in 0·1 *n* NH_3.

For such solutions the calibration curves were determined for known contents of cystine varying over wide limits. As a standard a solution of 10^{-2} *m* cystine in 1 *n* ammonia was used. 0·4 *ccs* of this solution was mixed with 4 (2) *ccs* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$ + 2 *ccs* of 1 *n* NH_4Cl + 1·6 *ccs* of 1 *n* NH_3 + 12 (14) *ccs* of water. The resulting solution was then added successively in portions of 0·5 *cc* to a solution having the same concentration of ammonia, ammonium chloride and cobaltous chloride (but without cystine) and the polarographic curve recorded after each addition.

From a large number of such determinations the curves shown in Fig. 2 were constructed. The height of the catalytic wave was read, as described in the previous paper,[1]) from the diffusion current of cobalt deposition to the minimum of current which follows the maximum. It has to be noted that the height of the catalytic wave decreases somewhat with time, which, in the author's opinion, is due to the slow formation of cobaltammine. Therefore, it was necessary to electrolyse the solutions only when freshly prepared, at most 15 minutes after the mixture was made. In this case the oxidation of cobaltous ions can be neglected. Other precautions usual in polarographic work have also to be carefully observed: thus, the rate of dropping of the mercury must be kept always the same (in our case it was 1 drop per 3·5 sec.) and the same capillary must be employed for which the calibration curve has been obtained.

The experimental error of an individual determination can amount to ± 5 per cent of the cystine content. If, however, the fact is taken into account, that the total amount of cystine which can be determined

by this micro-analytical method does not exceed 0·24 *mg*, the accuracy attained may be regarded as sufficient. Moreover, this accuracy can be greatly increased, because there is the easy possibility of repeating the electrolysis several times or recording the curves with several dilutions of the hydrolysate. Since the deviations of individual mea-

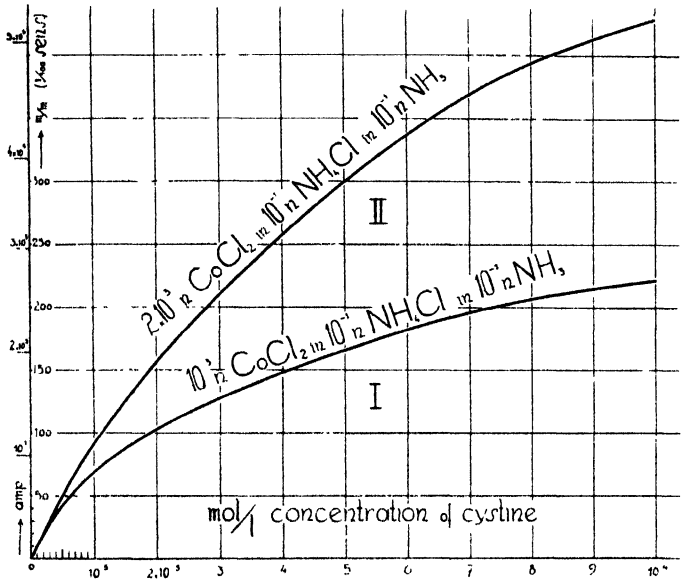


Fig. 2.

Calibration curves obtained by means of a standard solution of cystine for determination of cystine-content in hydrolysates of proteins.

surements from the average are of accidental nature, the average value must possess much higher accuracy than that stated above for an individual determination.

By way of illustration the following example may be described in detail: 0·0343 *g* of wool yarn was boiled with 10 *ccs* of 5 *n* *HCl* for 6 hours. On completion of hydrolysis the solution was made up to 100 *ccs* with water, filtered and titrated with ammonia solution which was also used in the preparation of solutions for electrolysis. The normality of hydrochloric acid was 0·45 *n* *HCl*. From the hydrolysate four solutions were prepared in the following sequence.

1) 1 *cc* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$ + 6 *ccs* of water + 0·55 *cc* of 1 *n* NH_4Cl + 1·45 *ccs* of 1 *n* NH_3 + 1 *cc* of the hydrolysate
2) 1 *cc* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$ + 6 *ccs* of water + 0·1 *cc* of 1 *n* NH_4Cl + 1·90 *ccs* of 1 *n* NH_3 + 2 *ccs* of the hydrolysate

3) 2 *ccs* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$ + 5 *ccs* of water + 0·55 *cc* of 1 *n* NH_4Cl + 1·45 *ccs* of 1 *n* NH_3 + 1 *cc* of the hydrolysate

4) 2 *ccs* of 10^{-2} *n* $CoCl_2$ + 5 *ccs* of water + 0·1 *cc* of 1 *n* NH_4Cl + 1·9 *ccs* 1 *n* NH_3 + 2 *ccs* of the hydrolysate.

Thus, in solutions 1) and 3) the initial hydrolysate was diluted 100 times, in solutions 2) and 4) — 50 times. It was found advisable to prepare two portions of each solution for checking purposes. After the electrolysis the concentration of cystine in solutions 1) and 2) was read on the calibration curve I and correspondingly in solutions 3) and 4) on curve II. (See fig. 2.) The concentrations of cystine found in solutions 1) and 3) should be equal; the same holds for solutions 2) and 4). The cystine content in the latter solutions should be twice as large as in solutions 1) and 3).

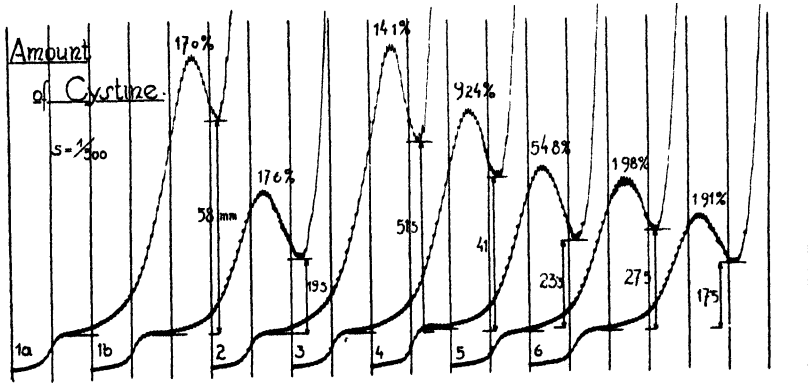


Fig. 3.

50 × dilute solution of 1 *a)* 0·0342 *gms* of hum. hair *A*, 1 *b)* 0·00075 *gms* of hum. hair *A* (in 1 *cc*), 2) 0·0341 *gms* of hum. hair *E*, 3) 0·0377 *gms* of wool, 4) 0·0031 *gms* of glutathione, 5) 0·1029 *gms* of blood-albumin, 6) 0·0597 *gms* of egg-albumin hydrolysed with 10 *ccs* of 5 *n* *HCl*, electrolysed in 2 × 10^{-2} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl,

The average of the 8 determinations gives the percentage of cystine in the wool as 9·56%, the extreme values being 10·07 and 9·18%.

In the same manner cystine was determined in human hair of different colour and softness. The individual differences in cystine content which could be established with certainty could be brought in connection with the degree of softness of the hair, rather than with its colour. The coarse and firm hairs have lower content of cystine than the soft and fine ones. Some results of this investigation are given in table I, and Fig. 3.

It was evident that a much smaller amount of the protein substance could be taken for polarographic analysis than stated above. In this case it was only necessary to carry out the hydrolysis in a smaller volume of the acid. Thus, for such a microanalysis it was sufficient to take 0·5—0·7 *mg* of a hair (which corresponds to a single hair of a length of 6—8 *cm*) (Fig. 3, curve 1 *b*) and to hydrolyse it with 1 *ccm* of 5 *n HCl* for 6 hours in a test tube of 10 *ccs* capacity.

This test tube has to be connected through a ground glass joint with a reflux condenser. After the completion of hydrolysis the solution is made up to 10 *ccs* with water, the hydrochloric acid titrated, and solutions 2 (and 4) (see above) are prepared. Because the resulting solutions contain cystine in the same order of concentration as when using larger amounts of protein substance, the same calibration curves may be employed for the determination of cystine as before. The errors in determination of cystine in such minute amounts of proteins are not much larger ($\pm$ 7 % of the total amount of cystine); this, however, is not due to the polarographic method, but to the operations accompanying each microanalysis: thus, already in weighing one can commit an error exceeding 5 per cent.

To find out if cystine is sufficiently stable in a boiling solution of hydrochloric acid the following control experiment was carried out. 10 *ccs* of 5×10^{-4} *m* cystine solution in 5 *n HCl* was boiled for 6 hours. The polarographic analysis showed that the content of cystine after this treatment agreed perfectly well with the amount initially present.

In the preceding work[1]) it was noted that cysteyl-glycine, obtained on the hydrolysis of glutathione, gives considerably higher catalytic waves than cystine. It seemed to be interesting to determine whether cystine obtained by hydrolysis of glutathione would also give higher results. The experiments have shown that, in effect, the results were higher than the theoretical value. (Calcul. 39·23 %, found 54 %.) This fact cannot be explained by the presence of cystine in glutathione, and therefore the problem must be left unsolved.

Since the analyses of cystine in keratins have given reproducible results, which, on the whole, agreed well with the values quoted in literature, an attempt was made to apply the same method for the determination of cystine in other proteins. The procedure described above was found to be satisfactory also in this case.

The results have shown that methionine — which was not available to the author — could not have an important influence on the catalytic effect of cystine. Thus, for example, the content of cystine in „Albumin

aus Ei" and „Albumin aus Blut" (Dr. Fraenkel and Dr. Landau) agreed well with the literature data. See Table I.

Table I.

substance analysed	% of cystine mean value	results obtained by other authors
wool (purest yarn)	9·6	12·6 (Welsh mountain wool) 9·57 (Welsh mountain birth-coat) [11] 7·3 keratin from sheep-wool[17]
human hair *A* (brown)	17·6	
human hair *B* (blond, soft)	17·8	13·92 (minimal value)[18]
human hair *C* (white, children's)	17·0	14·53 (brown hair)[19]
human hair *D* (blond, coarse)	16·6	11·55 (white hair)[20]
human hair *E* (red, very coarse)	14·1	
Albumin aus Blut	2·0	2·06—2·27[18] 2·3[21] 2·52[6]
Albumin aus Ei	2·0	2·31[21] 2·27[6]
human serum	0·23	
serum-proteins	2·9	
serum-albumins	3·4	2·5—4·23*) 2·27[18]
serum-globulins	1·6	1·2—2·8*) 1·51[18]
human crystalline lens	1·5—0·8**)	

Gawalowski and Gosman[23]) and Gawalowski[24]) have found that under certain conditions the sum of the polarographic waves appearing with solutions of albumins and globulins in ammonium chloride was equal to the effect produced by an unfractionated solution of protein. In the author's opinion these polarographic waves are due to the presence of the cystine nucleus in the substances

*) O. Hammarsten: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 1926, p. 83.
**) This value was found by B. Gosman and J. Franta[22]) which determined the amount of cystine by the author's method in dependence on cataract.

concerned and therefore the following experiments were made. 0·5 *ccs* (0·51 *g*) of human serum was hydrolysed as described above with 20—25 *ccs* of 4 *n* hydrochloric acid for 10 hours. An equal amount of the serum was fractionated with 50 per cent saturated ammonium sulphate solution, according to the usual procedure employed for the separation of albumins and globulins. The total volume of the liquid was in this instance 5 *ccs*. Both fractions were then hydrolysed in the same manner as serum. On completion of the hydrolysis each of the three hydrolysates was made up to 100 *ccs* with

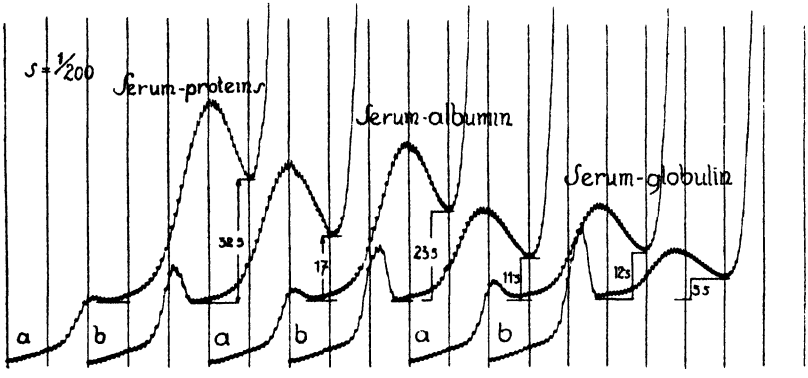


Fig. 4.

a) 20 ×, *b)* 50 × dilute hydrolysate of proteins, albumins and globulins from 0·51 *g* hum. serum, boiled with 25 *ccm* 4 *n* HCl, electrolysed in 10^{-1} *n* $CoCl_2$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3.

water and filtered; then the solutions were prepared for polarographic analyses as described above. (In the case of the albumin fraction ammonium ions were already present, because ammonium sulphate was used for salting-out.) The solutions could be prepared from hydrolysates which were diluted 50- to 20-fold. (Fig. 4.)

A lower dilution cannot be recommended, because the hydrolysates contain a very high concentration of the acid which cannot be neutralized with ammonia, since, otherwise, the concentration of NH_4Cl may exceed 0·1 *n*; if instead of ammonia potassium hydroxide is used for neutralisation the solution will contain an excess of KCl, which also has an influence on the height of the catalytic wave.

Several analyses in which the content of proteins, albumins and globulins in human serum was always gravimetrically determined have shown that albumins contain approximately twice as much cystine as globulins. The sum of cystine in both fractions adds up, of course, to the content of cystine in untreated protein.

The course of the hydrolytic splitting of proteins.

As already mentioned, cobaltammine in the suitable buffer solutions produces the polarographic effect only with protein or an intermediary product of its hydrolytic splitting. Cystine in the presence of cobaltammine does not show any effect on the polarographic curve.

Thus, it is possible to follow the course of the protein hydrolysis by estimating the change of concentration of the intermediary product of protein decomposition with time.

For this investigation the same experimental arrangement for hydrolysis was employed as before. The flask was, however, larger (100 *ccs*) and a narrow pipette was inserted through the condenser by means of which small volumes of the hydrolysate could be taken out at definite intervals during the boiling.

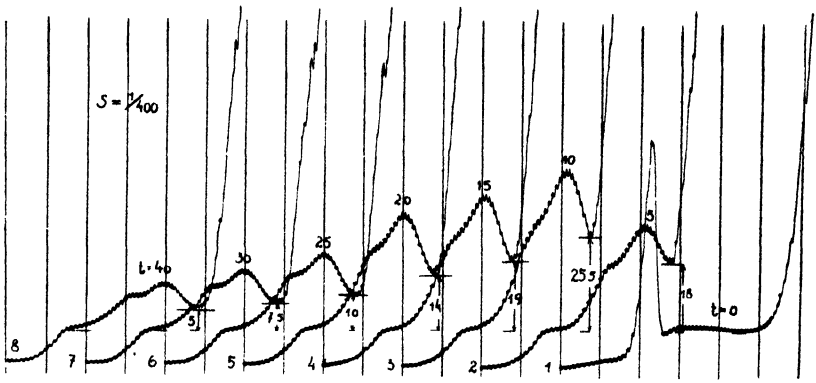


Fig. 5.

50 × dilute samples from 0·3000 *g* wool boiled with 50 *ccm* 5 *n* HCl and electrolysed in 3 × 10^{-3} *n* $Co(NH_3)_6\,Cl_3$ in 10^{-1} *n* NH_4Cl in 10^{-1} *n* NH_3 removed at stated time-intervals.

When the hydrolysis was carried out with 5 *n* HCl, 0·2 *cc* of the hydrolysate was added always to a small beaker containing 1 *cc* of 10^{-2} *m* $Co(NH_3)_6Cl_3$ and 6·8 *ccs* of water and the mixture was neutralised with 2 *ccs* of 1 *n* NH_3. When hydrolysing with acid of a different concentration the solutions were adjusted to contain 0·1 *n* NH_4Cl and 0·1 *n* NH_3.

The results most suitable for mathematical expression were obtained with wool and with human hair. These tissues dissolve in the boiling acid only after disintegration, so that at the time $t = 0$ the concentration of the intermediary product — which was responsible for the polarographic effect — was also zero. The polarogram (Fig. 5) and diagrams

(Fig. 6 *a* and 6 *b*) show that the concentration of this product first increases with time to a maximum value, the time position of which depends on the concentration of acid, and then gradually decreases, until on the completion of hydrolysis it entirely vanishes.

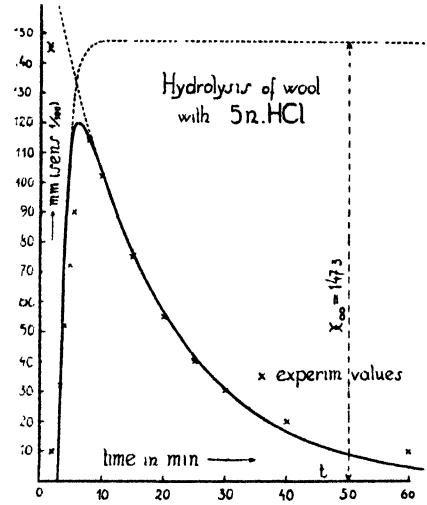


Fig. 6 a.

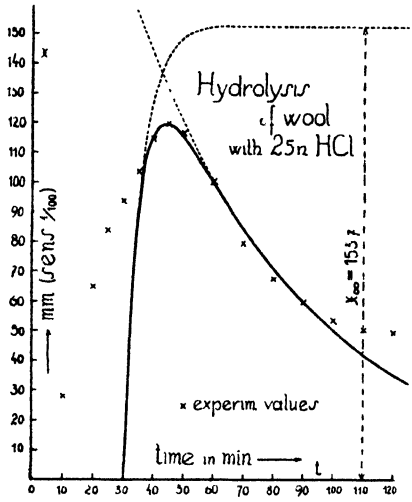


Fig. 6 b.

Kinetics of decomposition of 0·300 *g* wool boiled with 50 *ccm* of 5 *n HCl* Fig. 6 a), — 0·2963 *g* wool with 50 *ccs* of 2·5 *n HCl* (Fig. 6 b), deduced from the variation of the height of wave of an intermediary product of hydrolysis with time.

This course of the hydrolysis can be explained by assuming that in this reaction simultaneous formation and decomposition of this intermediary product takes place the concentration of which is supposed to be proportional to the height of the corresponding wave x. The author has tried to express the reaction rate by the following formula:

$$\frac{dx}{dt} = -K_2 x_t + K_1 a_t \,, \tag{1}$$

where K_1 and K_2 are the velocity-constants of formation and decomposition of the intermediary product, respectively a_t is the amount of protein present at time t and x_t is the amount of the intermediary product at the same moment. Assuming further approximately that the hydrolytic decomposition of protein proceeds according to the formula

$$\frac{da}{dt} = -K_1 a \tag{2}$$

we obtain

$$a_t = a_0 e^{-K_1 t}, \tag{3}$$

where a_0 is the amount of protein at $t = 0$.

Now, from the formulae (1) and (3) we get the expression

$$x_t = \frac{K_1}{K_2 - K_1} a_0 (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}). \tag{4}$$

The curve corresponding to the latter equation should have a maximum at

$$t_{\max.} = \frac{1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1}{K_2} \tag{5}$$

In order to compare the equation (4) with the experimental curve, where for the values of x the heights of the corresponding waves are put in, it is necessary to write instead of a_0, x_∞, where x_∞ is the height of a wave which should be reached for the intermediary product after an infinite time (if it does not succumb to a further decomposition). For this x_∞ the following relation must hold $x_\infty = a_0 \cdot k$.

If we express a_0 by the number of grams of keratin going to 1 liter of hydrolysate, then x_∞ is equal to the height of the wave corresponding to a quantity of intermediary product split from 1 g/l ceratin at the above mentioned dilution.

The analysis of the curve obtained experimentally shows, however, only a rough agreement with equation (4). From a series of various constants derived for the equation (4) in order to cover the highest possible number of the measured values, the course of the experimentally obtained curves was best comprehended with the help of those, which were calculated from the maximal height of wave and from the descending part of the curve after the maximum was reached. The constants thus obtained are the following:

For hydrolysis of 0·3000 g of wool in 50 *ccs* of 5 n *HCl*, i. e. $a_0 = 6000$

$$K_1 = 0{\cdot}87,\ K_2 = 0{\cdot}061,\ x_\infty = 147{\cdot}4,\ k = 24{\cdot}6;$$

for hydrolysis of 0·2963 g of wool in 50 *ccs* of 2·5 n *HCl*, i. e. $a_0 = 5{\cdot}926$

$$K_1 = 0{\cdot}18,\ K_2 = 0{\cdot}017,\ x_\infty = 153{\cdot}7,\ k = 25{\cdot}9.$$

From these constants it follows that the intermediary product is formed from ceratin ca 11—14 times more rapidly than is its decomposition velocity to cystine, and that for a twofold concentration of hydrochloric acid the velocity constants are increased ca four times, i. e. they are approximately proportional to the square of the acid concentration.

Greater deviations existing in the ascending part of the curves taking part especially in the hydrolysis with 2·5 *n HCl*, can be caused by the fact that ceratin in the compact form cannot react instantaneously to a full extent with the acid, and thus the decomposition proceeds according to a more complicated function than is given by equation (2). The beginning of the theoretically constructed curves is, therefore, shifted somewhat to the right. Further discrepancies appearing in the parts of curves tending to limits can be explained probably by the circumstance, that we do not know exactly the dependence of the height of wave x_t on the concentration of the intermediary product, the calculation being based provisionally on the assumption of proportionality of both these quantities.

Summary.

The catalytic effect of cystine in buffered solutions of cobaltous chloride on the hydrogen deposition at the dropping mercury kathode was employed for quantitative microdetermination of cystine in protein hydrolysates.

Cystine was determined in wool, in different specimens of human hair, in egg-albumin, blood-albumin, in serum, in serum-albumin and serum-globulin. The results agree with the literature data.

In this method cystine is determined in solutions containing preferably 5×10^{-6} — 10^{-4} gram-molecules of this substance (0·012—0·24 *mg* of cystine in 10 *ccs* of the solution). The accuracy of a single determination amounts to $\pm$ 5% of the *actual* content of cystine. The accuracy can be increased however, because it is possible to repeat the polarographic curves as often as one likes, one record taking not more than 5 min. time.

An example of the determination of cystine in 0·0005 *g* of human hair is described, in which almost the same accuracy was attained as in experiments with larger amounts of proteins.

In a suitable buffer solution containing cobaltammine, cystine formed during the hydrolysis of the protein does not show any influence on the polarographic curve, whereas the intermediary product of protein decomposition produces a considerable effect. This fact was employed for the investigation of the course of the hydrolytic splitting of proteins having a cystine nucleus. The content of intermediary product in the solution attains with time a maximum value and decreases again on continuation of the hydrolysis. The kinetics of this process are shortly

discussed, the velocity constants of the formation and decomposition of the intermediary product in the hydrolysis of wool being roughly determined.

Received, April 1933.

The Physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Literature:

[1]) R. Brdička: *Collection*, 1933, 5, 148.
[2]) R. Brdička: *ibid.*, 1933, 5, 112.
[3]) J. H. Mueller: *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1921, *18*, 14.
[4]) H. D. Baernstein: *J. Biol. Chem.*, 1932, *97*, 663.
[5]) J. Pollak and A. Spitzer: *Monatsh.*, 1922, *43*, 113.
[6]) H. D. Baernstein: *J. Biol. Chem.*, 1932, *97*, 669.
[7]) C. Rimington: *Biochem. J.*, 1929, *23*, 41.
[8]) C. Rimington: *ibid.*, 1929, *23*, 726.
[9]) C. Rimington: *ibid.*, 1930, *24*, 205.
[10]) C. Rimington: *ibid.*, 1930, *24*, 1114.
[11]) C. Rimington: *ibid.*, 1931, *25*, 71.
[12]) J. Barritt and C. Rimington: *ibid.*, 1931, *25*, 1072.
[13]) J. Barritt: *Nature*, 1933, *131*, 689.
[14]) O. Folin and A. D. Marenzi: *J. Biol. Chem.*, 1929, *83*, 103.
[15]) O. Folin: *ibid.*, 1930, *86*, 179.
[16]) J. Heyrovský and J. Babička: *Collection*, 1930, *2*, 370.
[17]) E. Abderhalden and A. Voitinovici: *Z. physiol. Chem.*, 1907, *52*, 348.
[18]) K. A. H. Mörner: *ibid.*, 1902, *34*, 207.
[19]) H. Buchtala: *ibid.*, 1907, *52*, 474.
[20]) H. Buchtala: *ibid.*, 1913, *85*, 241.
[21]) S. L. Tompsett: *Biochem. J.*, 1931, *25*, 2014.
[22]) B. Gosman and J. Franta: *Ofthalmologický Sborník*, 1933, in the press.
[23]) K. Gawalowski and B. Gosman: *Rozpr. II. tř. Čes. Akad.* 1932, *42*, No. 18; *Bull. Inter. de l'Acad. des Sc. de Bohême*, 1932, 33.
[24]) K. Gawalowski: *Bull. de la Soc. Fr. de Dermatologie et de Syphiligraphie*, 1932, No. 7.

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE PYROCATÉCHINE-4-SULFONIQUE

par J. FREJKA et J. ZIKA.

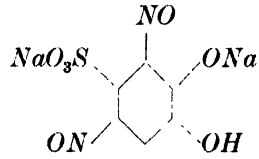
Dans un travail antérieur (*Coll.* 1931, *3*, 550) nous avons signalé que l'action de l'acide azoteux sur la pyrocatéchine, en présence d'acide acétique anhydre et en solutions concentrées, donne de la tétranitrosopyrocatéchine, en d'autres termes que le dit biphénol montre la tendance à laisser occuper par des groupes nitroso toutes les places substituables. En cela la pyrocatéchine diffère essentiellement de la résorcine qui ne donne qu'un dérivé dinitrosé. Les deux corps diffèrent d'ailleurs en ce que la pyrocatéchine tétranitrosée fournit sur la laine mordancée aux sels ferreux ou chromiques non pas une coloration verte mais seulement brune.

Pour élucider les réactions par substitution de la pyrocatéchine, peu claires dans bien des cas, et, en même temps, pour obtenir des dérivés pouvant offrir de l'intérêt d'une part comme colorants nitrosés, d'autre part, comme agents de précipitation en analyse quantitative,*) nous nous sommes mis à étudier les corps qui se forment dans l'action de l'acide azoteux sur certains dérivés pyrocatéchiques. En premier lieu, nous avons dirigé notre attention sur l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique dont la préparation a été décrite par Cousin (*A. Ch.* [7] *13*, 511). C'est un corps d'accès très facile. On peut le préparer par action directe, à chaud, de l'acide sulfurique concentré sur la pyrocatéchine. L'auteur a isolé du mélange réactionnel directement le sel potassique en neutralisant par du carbonate de potassium. Nous avons toutefois trouvé que pour obtenir un produit pur il est préférable de préparer d'abord le sel de baryum, de purifier celui-ci par cristallisation et de le transformer (au moyen de Na_2SO_4) en sel sodique qui cristallise très bien. C'est ce sel qui nous a servi de matière première pour préparer le dérivé nitrosé, il n'a donc pas été nécessaire d'isoler à l'état libre l'acide correspondant.

*) Dans les derniers temps, la dinitrosorésorcine, par exemple, a été utilisée dans le dosage quantitatif du cobalt (voir Orndorff-Nichols, *J. Am. Ch. Soc.* *45*, 1439, Tomíček et Komárek, *Z. anal. Ch.* *91*, 102).

L'action de l'acide azoteux sur le pyrocatéchine-4-sulfonate de sodium a d'abord été étudiée dans les conditions qui nous avaient fourni la tétranitrosopyrocatéchine, c'est-à-dire en faisant agir l'acide acétique anhydre sur un mélange de solutions aqueuses concentrées de sulfonate et azotite sodiques. Cependant, l'expérience a montré qu'ici la réaction est beaucoup moins tumultueuse que dans le cas de la pyrocatéchine non sulfonée et que la mise en liberté de l'acide azoteux peut être effectuée aussi au moyen des acides sulfurique ou chlorhydrique dilués qui produisaient une résinification complète lors de la nitrosation de la pyrocatéchine. Les produits obtenus par l'un et l'autre procédés étaient identiques.

En opérant avec un excès d'acide azoteux nous avons obtenu comme produit principal le sel sodique de l'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique de constitution probable

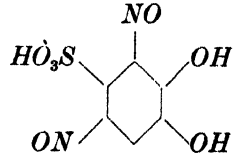


dans lequel deux parmi les trois hydrogènes positifs se trouvent remplacés par du sodium. Il s'agit donc d'un sel acide, analogue à celui obtenu dans la préparation de la tétranitrosopyrocatéchine; en diminuant l'excès d'acide azoteux nous avons pu obtenir, outre ce sel, aussi un dérivé mononitrosé que nous décrirons dans une communication prochaine.

Soulignons que nos essais d'introduire des groupes nitroso à toutes les trois places substituables de l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique ont échoué.

A l'aide de la même méthode que pour le sel sodique nous avons pu obtenir le sel potassique en partant du sulfonate et de l'azotite potassiques.

De l'un et l'autre sel nous avons pu, par action d'acide chlorhydrique concentré, mettre en liberté l'acide sulfoconjugué de constitution probable



Les sels en question cristallisent aisément dans l'eau chaude sous forme de petites aiguilles jaune brun et se laissent bien caractériser. Leur solution aqueuse se colore en rouge sang par addition de chlorure ferrique. A l'état sec, les sels, comme aussi l'acide libre, sont explosifs, ce qui rend assez difficile leur analyse.

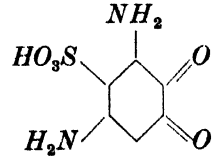
L'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique cristallise à l'état de cristaux aciculaires jaune d'or, détonant fortement par chauffage.

Une solution aqueuse de sel sodique ou potassique donne avec les sels de certains métaux des précipités peu solubles dans l'eau et dont on peut se servir pour caractériser l'acide. C'est ainsi qu'on a pu préparer à l'état cristallisé les sels de baryum, de strontium, de calcium. Tous se séparent sous forme de petites lamelles jaune d'or et renferment 1 molécule de base pour 1 molécule d'acide sulfonique. Ici encore, on est donc en présence de sels „acides" présentant l'un des groupes phénoliques à l'état libre. Les sels contiennent un nombre variable d'eau de cristallisation. Le sel de plomb, par contre, obtenu en précipitant par l'acétate de plomb le sel sodique, se séparait à l'état d'une poudre brune non homogène. Dans divers échantillons sa teneur en plomb variait.

Le sel d'argent, préparé par précipitation à l'azotate d'argent, formait de belles aiguilles rouge violet, explosives. Les sels magnésiens ne précipitent pas la solution aqueuse du sel sodique, de même les sels de cobalt ou de nickel. Les sels ferriques agissent comme oxydants.

En vue d'une caractérisation plus complète de l'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique nous l'avons réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique en acide diamino. Avec cette diamine nous avons préparé le chlorhydrate cristallisé, le picrate, et le dérivé acétylé, que nous avons caractérisé en déterminant leur teneur en azote. La diamine est un corps fortement réducteur. Il nous a été impossible d'obtenir les sels doubles du chlorhydrate avec les chlorures aurique ou platinique. En effet, lorsqu'on essaie de les préparer, il y a réduction instantanée en métal.

La diamine libre ne se laisse pas isoler à l'état permettant une analyse, parce qu'elle s'oxyde déjà au contact de l'air. Cette oxydation, qui est encore plus facile, si l'on se sert de chlorure ferrique, paraît donner une quinone



qui se sépare sous forme d'un précipité vert foncé, presque insoluble

dans l'eau et les solvants organiques. Des quinones analogues ont été préparées à partir de la diaminopyrocatéchine par Nietzki et Moll (*B. 26.* 2184) et E. Hoehn (*Helv. 8,* 275).

Sur la laine mordancée au sulfate ferreux ou au bichromate de potassium l'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique donne une teinte jaune brun jusqu'à brune.

Une coloration verte (telle qu'on l'obtient avec la dinitrosorésorcine) n'a pas été observée.

Partie expérimentale.

Pour tous nos essais nous sommes partis d'une pyrocatéchine pure provenant de la maison Riedl—E. de Haen et fusible à 104°. Ce produit convenait parfaitement sans avoir besoin d'être recristallisé.

Sulfonation de la pyrocatéchine.

1 partie de pyrocatéchine et 2 parties d'acide-sulfurique concentré ont été chauffées, pendant 3 heures environ et en agitant fréquemment, au bain-marie. Le mélange réactionnel a été neutralisé par du carbonate de baryum solide, filtré à chaud, concentré par évaporation et abandonné à la cristallisation.

Il s'est déposé le sel barytique de l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique qu'on a purifié par plusieurs recristallisations dans l'eau chaude. Le produit pur a été transformé en sel sodique par la quantité calculée de sulfate de sodium. Le filtrat concentré par évaporation a fourni par refroidissement le sel sodique en jolis cristaux blancs qu'on a purifié par des cristallisations répétées.

Le sel potassique a été préparé de la même manière que le sodique.

Sel de sodium de l'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique.

Dans nos premiers essais, la nitrosation présentait des difficultés considérables, dues sans doute à la formation simultanée de plusieurs produits. Nous nous sommes arrêtés, enfin, au procédé suivant:

I. *Nitrosation en milieu sulfurique dilué:* A 2 *gr* d'acide pyrocatéchine-4-sulfonique dissous dans 10 *cc* d'eau on ajoute une solution de 6 *gr* d'azotite de sodium (à 100%) dans 16 *cc* d'eau. Le mélange est ramené par de la glace à 0°, puis additionné, par petites portions et en agitant constamment, de 5 *cc* d'acide sulfurique étendu (1 : 1) de manière

à en consommer la totalité dans 15 minutes. Dès l'introduction des premières gouttes d'acide sulfurique la liqueur prend une coloration rouge sang intense et laisse échapper des vapeurs nitreuses brunes. Tout l'acide sulfurique introduit, le mélange est abandonné au repos. Au bout de quelques minutes il commence à séparer le dérivé nitrosé sous forme d'une poudre cristallisée jaune brun ou de fines aiguilles de même couleur. Après 2 heures de repos à la température du laboratoire on essore énergiquement et lave le produit avec peu d'eau (10 *cc* environ). Pour l'avoir pur, on le recristallise plusieurs fois dans l'eau chaude d'où il se dépose en belles aiguilles jaune brun.

Avant d'être analysé, le sel sodique a été desséché par un séjour de plusieurs jours, à la température ordinaire, dans le vide calcique. Le dosage de sodium a été effectué en creuset en évaporant la substance, avec précaution, avec de l'acide sulfurique dilué (l'acide sulfurique concentré ne saurait être employé, parce qu'il provoque une explosion du sel). Le résidu sec a été calciné et le sulfate de sodium obtenu a été pesé.

Substance: 0·1320 *gr*, Na_2SO_4 0·0589 *gr*, 0·1280 *gr*, Na_2SO_4 0·0566 *gr*.
0·1504 *gr*, perte à 110° 0·0123 *gr* d'eau.
0·1492 *gr*, N_2 11·8 *cc* (17°, 742·4 *mm*.)

$C_6H\ (NO)_2(SO_3Na)OH(ONa.)\ 1\frac{1}{2}H_2O$:

Calculé	*Na*	H_2O	*N*
	14·42%	8·46%	8·78%.
Trouvé	14·35%, 14·32%	8·18%	9·09%.

II. *Nitrosation en milieu acétique anhydre:* On procède comme dans la préparation I avec cette différence que l'acide sulfurique est remplacé par 5 *cc* d'acide acétique anhydre. La réaction s'accomplit bien plus lentement qu'en employant l'acide sulfurique et ce n'est qu'après 24 heures que le produit nitrosé se sépare en fines aiguilles jaune brun. On le purifie comme ci-dessus, et l'on obtient un corps identique au précédent, ainsi qu'il ressort des dosages du sodium.

Substance: 0·1151 *gr*, Na_2SO_4, 0·0507 *gr* = 14·26% de *Na*.
0·1726 *gr*, Na_2SO_4, 0·0764 *gr* = 14·33% de *Na*.

Quant au rendement en sel sodique, il est presque le même dans l'un et l'autre procédés, c'est-à-dire environ 30%. Le reste de la pyrocatéchine se transforme d'une part en dérivé mononitrosé (dont il sera question plus bas), d'autre part, peut-être en dérivé trinitrosé qui toutefois n'est point stable et subit aussitôt une profonde décomposition. Le groupe sulfo s'y détache partiellement à l'état d'acide sulfurique qu'on peut aisément déceler dans le liquide réactionnel.

Sel sodique de l'acide dinitroso-4-sulfonique.

Il est en cristaux jaune brun aciculaires, peu solubles dans l'eau froide, mieux dans l'eau chaude, très peu solubles dans les solvants organiques. La solution donne avec certains sels de métaux, tels que ceux de calcium, de strontium, de plomb, des précipités cristallins, le plus souvent de couleur jaune d'or, très peu solubles dans l'eau. Le chlorure ferrique donne une coloration rouge sang, ce qui différencie le corps des dérivés pyrocatéchiques à groupes phénoliques libres et qui fournissent une coloration verte ou bleu vert. Il paraît se former un produit d'oxydation que nous n'avons toutefois pas réussi à isoler sous une forme susceptible d'être analysée.

Sel potassique de l'acide.

Il a été préparé par action d'azotite de potassium et d'acide sulfurique sur le sel potassique de l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique en opérant dans des conditions analogues à celles décrites pour le sel de sodium.

Le produit pur est en aiguilles jaune brun. Son analyse, effectuée comme pour le sel sodique, a révélé 24·07 % de potassium (0·1562 *gr* de substance ayant donné 0·0846 *gr* de K_2SO_4), alors que le calcul pour $C_6H(NO)_2(SO_3K)(OK)(OH)$ conduit à 24·07 %.

Acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique libre.

Nous avions d'abord essayé de préparer cet acide de la façon suivante: Le sel de baryum a été décomposé par la quantité calculée d'acide sulfurique. Le filtrat après $BaSO_4$ a été concentré en vue de la cristallisation. Malheureusement, pendant cette opération il se décomposait déjà, et le produit se refusait à cristalliser.

Le résultat était bien meilleur lorsque nous avons remplacé l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique et le sel barytique par le sel sodique (ou potassique). Le sel pur, dissous dans peu d'eau, a été additionné d'un excès d'acide chlorhydrique en ayant soin d'agiter. Le mélange s'échauffait et séparait bientôt des aiguilles jaune d'or de dérivé dinitrosé. Dans le cas où le sel sodique initial n'avait pas été complètement dissous, on pouvait observer la transformation successive de la poudre cristalline en aiguilles d'acide sulfonique libre. Le produit brut a été recristallisé dans l'acide chlorhydrique et formait alors de fines aiguilles jaune d'or, bien solubles dans l'eau même à froid, très peu dans les solvants organiques. L'acide chlorhydrique concentré et chaud

provoque une décomposition complète. Au contact d'une flamme ou par choc, le corps détone fortement.

Pour être analysé, l'acide sulfonique a été ramené à l'état de sel sodique, dans lequel on a dosé le sodium par évaporation avec de l'acide sulfurique.

Substance: 0·1383 *gr*, Na_2SO_4 0·0623 *gr*.

$C_6H(NO)_2(SO_3Na)(ONa)(OH)1\frac{1}{2}\ H_2O$:

Calculé *Na* 14·42%.

Trouvé *Na* 14·59%.

Sel de baryum acide.

A une solution aqueuse chaude de sel sodique ou potassique on ajoutait, goutte à goutte et en agitant, une solution chaude de chlorure de baryum en faible excès. Limpide au début, la solution se met bientôt à séparer de petites aiguilles jaune d'or, difficilement solubles dans l'eau même chaude. On les essore, lave avec soin à l'eau, dessèche dans le dessiccateur au-dessus de $CaCl_2$. Le sel sec est explosif, il détone fortement sous l'action de la chaleur ou au choc.

L'analyse a été effectuée en évaporant doucement avec de l'acide sulfurique et en calcinant le résidu sec.

Substance: 0·1379 *gr*, $BaSO_4$ 0·0784 *gr*.

0·1268 *gr*, $BaSO_4$ 0·0719 *gr*.

0·1057 *gr*, perte à 110° 0·0067 *gr*.

$C_6H(NO)_2(OH)(SO_3)(O)Ba.1\frac{1}{2}H_2O$:

Calculé *Ba* 33·51%, H_2O 6·59%.

Trouvé *Ba* 33·35%, 33·77%, H_2O 6·34%.

Sel de strontium acide.

Il a été préparé comme le précédent mais avec du chlorure de strontium, et présente des propriétés analogues. Il est également explosif. L'analyse, elle-aussi, a été exécutée comme pour le sel barytique.

Substance: 0·1880 *gr*, $SrSO_4$ 0·0884 *gr*.

0·1880 *gr*, perte à 110° 0·0290 *gr*.

0·1841 *gr*, $SrSO_4$ 0·0863 *gr*.

0·1841 *gr*, perte à 110° 0·0285 *gr*.

$C_6H(NO)_2(OH)(SO_3(O)Sr.1\frac{1}{2}H_2O$:

Calculé *Sr* 22·09%, H_2O 15·88%.

Trouvé *Sr* 22·42%, 22·35%, H_2O 15·43%, 15·88%.

Sel de calcium acide.

Préparation et propriétés analogues à celles des sels précédents. Lamelles jaune d'or.

Analyse:

Substance: 0·1346 *gr*, $CaSO_4$ 0·0538 *gr*.
0·1425 *gr*, $CaSO_4$ 0·0568 *gr*.

$C_6H(NO)_2(OH)(SO_3)(O)\ Ca.3\ H_2O$:
Calculé *Ca* 11·79%.
Trouvé *Ca* 11·76%, 11·73%.

Sel d'argent acide.

Une solution aqueuse de sel sodique a été précipitée à chaud par une solution aqueuse d'azotate d'argent à 10%. Le produit se sépare en belles aiguilles insolubles dans l'eau et d'autres solvants. Il a été essoré, lavé soigneusement avec de l'eau, puis séché sur du $CaCl_2$.

Pour l'analyse, le sel a été maintenu à 110° jusqu'à poids constant. Il est fortement explosif. Dans le dosage de l'argent la substance a été chauffée pendant quelque temps avec un excès d'acide azotique et après la destruction de la matière organique on a précipité par *HCl*.

Substance: 0·1677 *gr*, *AgCl* 0·1033 *gr*.

$C_6H(NO)_2(OH)(SO_3Ag)(OAg)$: Calculé *Ag* 46·75%.
Trouvé *Ag* 46·35%.

Réduction de l'acide dinitrosopyrocatéchine-4-sulfonique en diamine.

A 1·5 *gr* de sel sodique (ou potassique), délayés dans 10 *cc* d'eau, et de 7 *gr* d'étain refondu, pulvérisé, on ajoutait, par gouttes et en agitant énergiquement, 7 *gr* d'acide chlorhydrique concentré (à 36%). Dès l'introduction des premières gouttes d'acide chlorhydrique la liqueur jaune prenait une coloration rouge sang jusqu'à violette (parfois il se séparait un produit intermédiaire à l'état de fines aiguilles insolubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique, mais qui par chauffage au bain-marie entraient bientôt en solution). Le liquide réactionnel a été abandonné pendant un quart d'heure environ, en agitant de temps à autre, jusqu'à complète clarification. Il a été séparé ensuite de l'étain métallique, additionné, après refroidissement, de 8 *cc* d'acide chlorhydrique de concentration mentionnée, et le tout a été refroidi par de la glace. Il y a eu aussitôt séparation de cristaux blancs, aciculaires du chlor-

hydrate de diamine qu'on a essoré, lavé à l'acide chlorhydrique concentré et à l'alcool, dans lesquels il est peu soluble, tandis qu'il se dissout facilement dans l'eau.

Si, au moyen d'ammoniaque, on met en liberté la base, on l'obtient sous forme d'un précipité blanc qui s'oxyde rapidement déjà au contact de l'air. On peut l'acétyler ou le transformer en picrate. Par contre la préparation des sels doubles avec les chlorures aurique ou platinique ne réussit pas, car il y a réduction instantanée en métal.

Analyse:

Substance: 0·1253 *gr*, N_2 10·8 *cc* (18°, 747 *mm*).

$C_6H(SO_3H)(OH)(NH_2)_2.2HCl$:

Calculé N 9·50%.

Trouvé N 9·93%.

Picrate de l'acide diaminopyrocatéchine-4-sulfonique.

A une solution de chlorhydrate on ajoutait goutte à goutte et en agitant une solution d'acide picrique. Les aiguilles jaune d'or séparées ont été essorées et lavées à l'eau. Elles sont assez solubles dans l'alcool. Chauffées, elles noircissent d'abord, puis brûlent avec une faible explosion sans fondre auparavant. Le point de décomposition a été trouvé entre 148 et 150°.

Le sel n'est pas stable à l'air, il finit par acquérir une couleur verte.

Analyse du produit séché sur $CaCl_2$:

Substance: 1301 *gr*, N_2 16·2 *cc* (17°, 745 *mm*).

0·1234 *gr*, perte à 110° 0·0146 *gr*.

$C_6H(SO_3H)(OH)(NH_2)_2.2\ C_6H_2(OH)(NO_2)_3.5\ H_2O$:

Calculé N 14·58%, H_2O 11·78%.

Trouvé N 14·37%, H_2O 11·83%.

Oxydation de la diamine en quinone.

a) Par l'air: A une solution aqueuse pas trop étendue de chlorhydrate on ajoute, par gouttes et en agitant, de l'ammoniaque diluée. On voit se séparer un précipité de diamine, blanc d'abord, mais qui verdit rapidement sous l'action oxydante de l'air. On fait passer de l'air dans le liquide. Quand, au bout d'une demi-heure, l'oxydation est terminée, on essore le produit presque noir à reflet métallique rougeâtre, on lave soigneusement à l'eau et sèche sur $CaCl_2$.

Note: Si l'ammoniaque est ajoutée à une solution de chlorhydrate de diamine très étendue, on n'obtient pas de précipité, mais seulement une coloration bleu intense.

b) Par le chlorure ferrique: Dans une solution aqueuse de chlorhydrate de diamine on introduit par gouttes une solution de chlorure ferrique à 10%. La première goutte provoque une coloration rouge intense, les suivantes déterminent un virage successif au brun et au vert pour donner enfin un précipité vert foncé de quinone. Lorsque la séparation de celle-ci cesse, on arrête l'addition du sel ferrique. Le traitement ultérieur est celui de l'essai précédent. Le produit est ici un peu plus clair que dans la préparation au moyen d'air.

Analyse:

Substance: 0·1685 *gr*, N_2 18·6 *cc* (17°, 748 *mm*).

$C_6H(NH_2)_2(SO_3H)O_2$:

Calculé N 12·84%.

Trouvé N 12·74%.

Acétylation de la diamine.

1 mol. de chlorhydrate de diamine, 10 mol. d'anhydride acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont chauffés à l'ébullition, à reflux, pendant une ½ heure. Le liquide réactionnel est versé dans de l'eau froide.

Les fins cristaux blancs ou légèrement violâtres du produit sont essorés, lavés soigneusement avec de l'eau, puis séchés sur $CaCl_2$. Le produit ne se laisse pas purifier par cristallisation, parce qu'il est très peu soluble dans l'eau et dans les solvants organiques. Par la chaleur, il se décompose sans fusion préalable.

Analyse:

Substance: 0·1072 *gr*, N_2 6·4 *cc* (17°, 743 *mm*).

$C_6H(SO_3H)(NHCOCH_3)_2(OCOCH_3)_2$:

Calculé N 7·22%.

Trouvé N 6·87%.

Institut de Chimie organique
à l'Université Masaryk de Brno
(Tchécoslovaquie).

ACTION OF ULTRA-VIOLET RAYS ON ETHANE

by W. KEMULA, ST. MRAZEK and ST. TOŁŁOCZKO.*)

I. Introduction.

1. The action of ultra-violet radiation on a mixture of ethylene with hydrogen in presence of mercury vapour was studied by Taylor and Marshall (*J. Physical. Chem.* 1925, *29*, 1140), Taylor and Bates (*J. Amer. Chem. Soc.* 1927, *49*, 2438) and Olson and Meyers (*J. Amer. Chem. Soc.* 1926, *48*, 389 and 1927, *49*, 3131). It was ascertained by a static method that under low and normal pressures ethylene undergoes a hydrogenation to ethane according to the equation:

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{h\nu\,(\lambda = 2537\ \mathring{A})} C_2H_6.$$

Formation of higher hydrocarbons besides ethane was explained by decomposition and polymerization of ethylene. It was also admitted that the saturated hydrocarbons formed under these conditions do not undergo any change (Taylor, *Trans. Faraday Soc.* 1926, *21*, 560).

However, the experimental results of later investigations did not corroborate this supposition: for example, Frankenburger and Zell (*Z. physikal. Chem.* 1929, *B 2*, 399) established the decomposition of pentane C_5H_{12} by the action of the radiation of a quartz lamp in presence of mercury vapour.

There upon W. Kemula (*Rocz. Chem.* 1930, *10*, 273) demonstrated the decomposition of ethane and stability of methane under the action of a quartz lamp, which is at variance with the results of the work of Landau (*C. R.* 1913, *155*, 403) as to the stability of ethane.

While the present investigations were being carried on further papers were published confirming the instability of saturated hydrocarbons under the influence of light of a quartz lamp (Bates, *J. Amer. Chem. Soc.* 1930, *52*, 3825; Taylor and Hill, *Ibid.* 1929, *51*, 2922).

---

*) Published in Polish in No 20 of the "*Chemické Listy*" 1932, p. 466, celebrating Prof. E. Votoček's sixtieth birthday.

2. As is known, the thermochemical value of the linkages (C — H) (70—100 kcal) and (C — C) (83—102 kcal) in the homologous series of the saturated hydrocarbons is nearly the same; it could thus be expected that these hydrocarbons would show similar behaviour under the influence of the same activating agent — in the instance given under the action of the resonance radiation of mercury vapour of wave length 2537 Å.

Considering the fact that ethane undergoes decomposition (Kemula loc. cit.) and that the energy values of the linkages in the ethane molecule are nearly the same, it was appropriate to investigate more

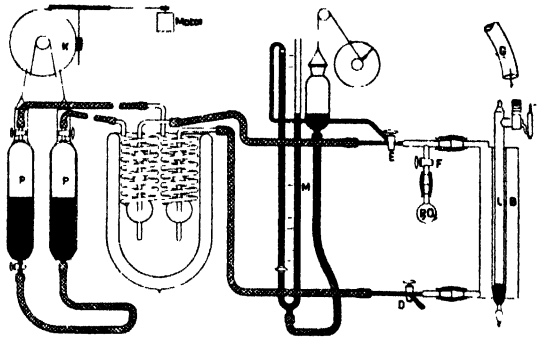


Fig. 1.

closely the mechanism of this change, and especially to ascertain the place of rupture of the linkages in the molecules of ethane. — The present paper is concerned with this investigation.

II. Experimental part.

A. Apparatus. — 1. Ethane was obtained by a modified method of Moser (W. Kemula, *Przemysł Chemiczny* 1928, *12*, 411). The gas analyses were made by the method of Czakó.

2. The apparatus consisted of a lamp, L, a reaction vessel of transparent fused quartz, B, a vessel with phosphorus pentoxide, a manometer, M, the stopcocks, D, E, and F, an arrangement for cooling the lamp, G, a voltmeter, an ammeter and a millivoltmeter for the thermocouple. This last was placed between the lamp, L, and the vessel, B. The instruments for electrical measurements are not shown in Fig. 1.

3. As source of ultra-violet radiation a vertical pattern of mercury quartz lamp, *L*, was employed placed within a cylindrical quartz reaction vessel, *B*. The distance between the walls of this vessel and the lamp was 2 *mms*, the capacity of the reaction vessel being 180 *ccs*.

4. A special arrangement for a reversible transfer of gases through the reaction space consisted of two pipettes, *PP*. The capacity of the apparatus (Fig. 1) was 1200 *ccs*. The reaction products were frozen out in spiral vessels placed in a Dewar container. The temperature of the freezing bath was generally —80° C. Mercury was used as sealing liquid.

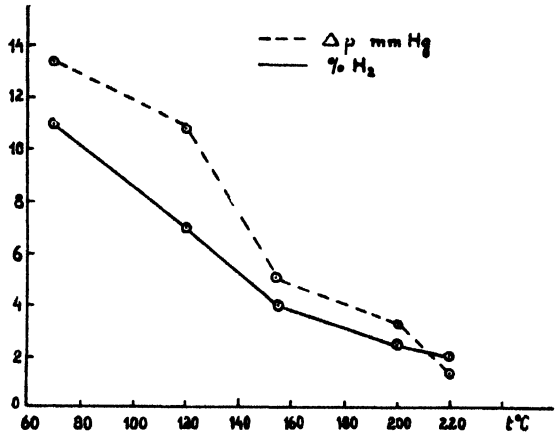


Fig. 2.

The dependence of the yield of hydrogen and of the diminution of pressure on the temperature of the lamp.

B. Measurements. — After having made some preliminary experiments with methane, which in accordance with the results of earlier investigators did not change under these conditions, we proceeded with the investigation of ethane.

5. Preliminary experiments with ethane were perfomed using the statical method (the gases being in rest). It was ascertained that ethane undergoes a change, the velocity of this change depending decidedly on the temperature of the lamp, i. e. on the intensity of the active radiation.

Fig. 2 illustrates sufficiently this interdependence of the decomposition of ethane and the temperature of the lamp. These experiments were made under the same initial pressure, $P_0 = 630$ *mms Hg* and within the same period of time, $\Delta \tau = 250$ minutes.

6. It follows from these preliminary experiments, as had already been ascertained earlier by one of us, that ethane undergoes a photochemical decomposition and condensation, hydrogen H_2, methane CH_4 and higher gaseous and liquid hydrocarbons being formed. In some

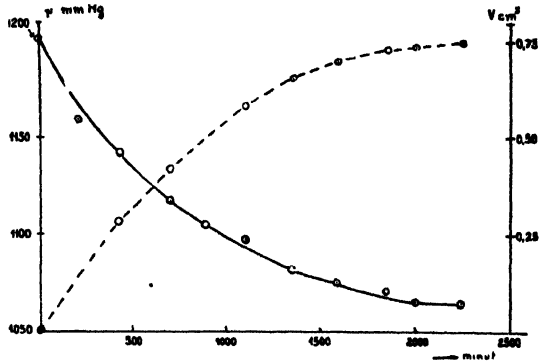


Fig. 3.

The continual line — the pressure of the gas. — The accentuate one — the volume of the condensate. (The experimental conditions s. table II, No 3.)

experiments of a longer duration the hydrogen content attained a value up to 80%. These composition changes of the gas phase were always accompanied by a fall of pressure in the reaction space. The absence

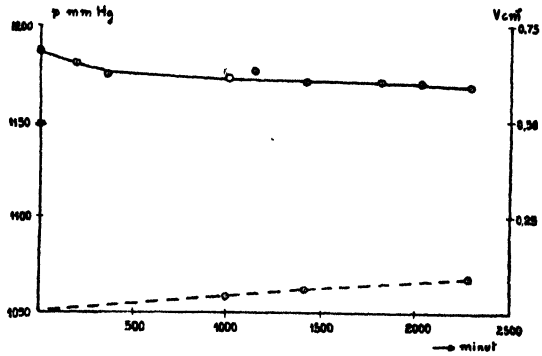


Fig. 4.

The continual line — the pressure of the gas. — The accentuate one — the volume of the condensate. (The experimental conditions s. table II, No 4.)

of unsaturated hydrocarbons in the gas phase does not, however, exclude their formation, it being known from the work of Berthelot and Gaudechon (*C. R.* 1910, *155*) and others that the hydrocarbons easily undergo polymerization under such conditions, forming liquid and solid products.

The reaction velocity is very low, as the present investigation shows, in spite of the direct and complete utilization of the radiation owing to the immediate vicinity of the quartz lamp to the reaction vessel.

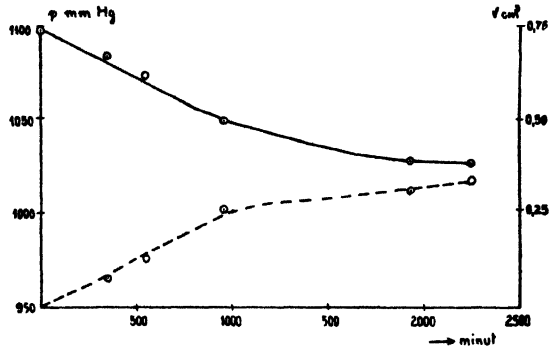


Fig. 5.

The continual line — the pressure of the gas. — The accentuate one — the volume of the condensate. (The experimental conditions s. table II, No 5.)

7. In the further course of the investigation systematic measurements were made, in order to ascertain, how the composition of the gas and the liquid phase changes with variation of: 1. the initial pressure, 2. the temperature of the receiver, and 3. the velocity of flow of the gas through the reaction space.

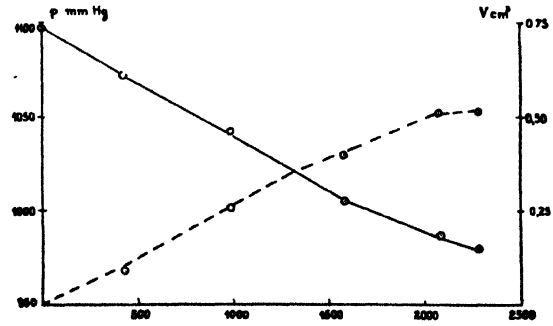


Fig. 6.

The continual line — the pressure of the gas. — The accentuate one — the volume of the condensate. (The experimental conditions s. table II, No 6.)

The progress of the reaction was followed up manometrically as well as analytically. Besides this the volume of the condensate, i. e. the liquid reaction products which had separated at the temperature

of —80° C was measured. Detailed results of these measurements are contained in the Table I and graphically represented in Fig. 3, 4, 5 and 6.

The general results of the measurements made are given in Table II.

For the purpose of comparison of the experiments 1 and 2 (Table II), the duration of which was 4630 minutes, with the following ones, the percentage of hydrogen corresponding to 2240 minutes expired, was calculated on the basis of the final analysis according to formula:

$$H_2\ \%_{(2240)} = \frac{(P_0 - P_2)\ H_2\ \%_{(4630)}}{(P_0 - P_1)},$$

where P_0 is the initial pressure, P_1 the pressure after 2240 minutes, and P_2 that after 4630 minutes.

Full data on the reaction of irradiated ethane.

Table I.

Experiment No 1.			Experiment No 2.		
Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*	Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*
0	429	0	0	806	0
300	424	0·015	470	797	0·017
510	422		650	789	
750	418	0·036	880	782	0·105
980	413		1420	770	0·17
1230	407	0·07	1590	761	
1510	402		1680	757	0·235
1740	399	0·125	1960	753	
2010	397		2215	745	0·315
2240	392	0·21	2470	735	
2490	392		2670	734	0·365
2720	391	0·25	2870	730	
2960	388		3080	730	0·42
3200	384	0·275	3340	728	
3470	383		3515	723	0·46
3640	381	0·3	3770	716	
3920	379		4075	710	0·535
4180	378	0·345	4290	708	0·56
4370	375		4530	703	0·58
4630	374	0·38	4630	703	0·6

Experiment No 3.

Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*
0	1203	0
205	1160	
430	1143	0·28
700	1119	0·42
890	1106	0·47
1100	1099	0·585
1345	1082	0·66
1595	1076	0·70
2000	1067	0·74
2240	1065	0·75

Experiment No 4.

Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*
0	1186	0
190	1181	
360	1174	
1010	1173	0·04
1150	1173	
1420	1170	0·06
1820	1170	
2015	1170	
2240	1168	0·09

Experiment No 5.

Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*
0	1097	0
350	1083	0·08
550	1073	0·13
960	1049	0·26
1915	1029	0·31
2240	1027	0·34

Experiment No 6.

Time τ in minutes.	Pressure p in *mms Hg.*	Volume of the condensate in *ccs.*
0	1097	0
430	1073	0·09
995	1042	0·26
1580	1005	0·4
2085	987	0·51
2240	980	0·52

8. The experiments No 1, 2, and 3 (Table II) made under the same conditions, but at different initial *pressures*, P_0, show that the contraction of the gas as well as the volume of the condensate increase with the rise of the initial pressure, whereas according to the analysis of the gas phase the percentage of hydrogen is continually *decreasing*.

However, this fact does not indicate a diminishing yield of the reaction with increasing initial pressure — it is namely to be taken into consideration that the number of gas molecules present every time in the reaction space increased proportionally to the pressure. Indeed, the product of the initial pressure and the percentage of hydrogen is a nearly constant quantity:

Experiment No 1: $429 \times 15{\cdot}7 = 6735$
" " 2: $806 \times 8{\cdot}9 = 7173$
" " 3: $1202 \times 5{\cdot}6 = 6731$

Table II.

Summary of experiments on the photochemical decomposition of ethane.

Constant conditions: Current: I = 2·6—2·7 amp. Tension: V = 26 volts.

Temperature measured with a thermo-couple: t = 50° C.

No. of exper.	Time of irradiation, τ min.	Velocity of flow in litres per hour	Temperature of the receivor t° C	Initial pressure p_0 *mm*	Final pressure p_1 *mm*	$(p_0 - p_1)$ *mm*	Pressure after 2240 min. p_2 *mm*	$p_0 - p_2$ *mm*	Analysis of the gas phase after the experiment				Volume of the condensate v *cc*	Volume of the condensate after 2240 min. v_1 *cc*	Density of the condensate d in *gr/cc.*
									H_2 %	CH_4 %	C_2H_6 %	C_4H_{10} %			
1	4630	9·5	— 80	429	374·5	54·5	391·5	37·5	22·9 15·7**)	5·3	69·2	—	0·38	0·21	0·62
2	4630	9·5	— 80	806	703	103	745	61	15·1 8·9**)	0·7	82·9	1·3	0·6	0·315	0·6
3	2240	9·5	— 80	1202·5	1065	137·5	1065	137·5	5·6	3·1	88·8	1·1	0·75	0·75	0·6
4	2240	9·5	— 20	1186	1168	18	1168 1099*)	18 87*)	5·5	—	92·0	0·4	0·09 0·43*)	0·09 0·43*)	0·7
5	2240	5·5	— 80	1097	1027	70	1027	70	5·3	1·8	91·7	—	0·34	0·34	—
6	2240	15·0	— 80	1097	980	117	980	117	4·2	1·4	92·9	1·3	0·52	0·52	—

*) Note: after condensation of the volatile products at — 80° C. **) The value calculated for the time 2240 minutes.

This shows, that the amount of hydrogen formed in equal intervals of time is the same, and thus the number of $(C—H)$ bonds activated is also the same. The increasing amount of the condensate in the series of these experiments is explained by the greater ease of liquefaction of molecules of the short-chain hydrocarbons formed, when the initial pressure is higher.

9. *The dependence of the condensation on the temperature of the receiver* is evident from experiment 4 made under conditions otherwise analogous to those of experiment 3. Only the temperature of the receiver was changed by cooling it to only — 20° C by means of a mixture of snow and salt. The contraction and also the amount of the condensate obtained is considerably smaller here (comp. Fig. 3 and 4, as well as Table II) than in the experiment where the temperature of the receiver was — 80° C, whereas the amount of hydrogen remained approximately the same (Table II).

This demonstrates that the number of activated linkages is really the same in both instances, but that in experiment 4 the reaction proceeded in the direction of formation of deeply condensed, heavy hydrocarbons, where, as is seen from the condensation reaction:

$$n\,C_2H_6 \rightarrow C_{2n}H_{4n+2} + (n-1)\,H_2,$$

the *more* molecules of ethane are used up in the formation of *one* molecule of the condensate, the *smaller* will be the drop in pressure (W. Kemula, l. c.). This is the reason also, why the experiments performed at low pressures show a *small* contraction. Similarly *the contraction is small also, when the temperature of the receiver is high.*

After finishing this experiment the light condensation products formed in the gas phase (C_4H_{10}) were liquefied by lowering the temperature to — 80° C, and then liberated by fractional distillation of this condensate.

10. *The dependence of the condensation on the velocity of flow* is illustrated by experiments 5 and 6. In both experiments (for complete data see Tables I and II) the amounts of hydrogen are approximately equal, which demonstrates that the number of activated bonds does not depend on the velocity of flow of the gas. The contraction of the gas as well as the quantum of the condensate formed increases with increasing velocity of flow of the gas.

In all experiments of the present investigation the *formation of a small amount of methane* $(H_2 : CH_4 = 3{\cdot}5 : 1)$ was ascertained.

11. From the analyses of the gas phase remaining after the irradiation it follows that under constant conditions of illumination:

1. the number of activated linkages does not depend on the initial pressure;
2. the number of activated linkages does not depend on the velocity of flow of the gas;

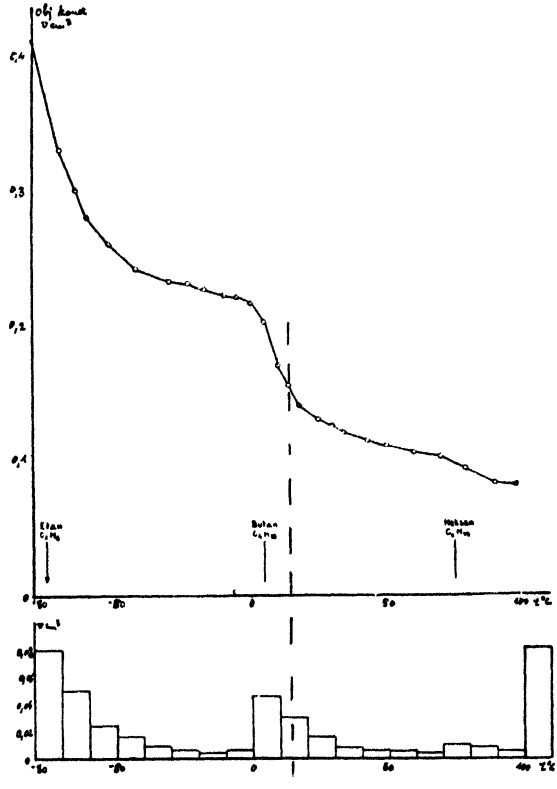


Fig. 7.
The course of distillation of the condensate from the experiment No 1. (Analysis s. table III.)

3. the composition of the gas phase depends on the temperature of the receiver;
4. the composition of the gas phase depends on the velocity of flow of the gas: when this velocity increases, hydrocarbons with short chains are formed; and finally,
5. the drop in pressure (amount of the condensate) is the larger, the greater is the velocity of flow.

12. *Analysis of the condensate.* — After completion of the experiment the condensate was submitted to fractional distillation and the fractions obtained were analysed.

Because the amounts of the condensate were small (up to 0·5 *gr*) a suitable method was devised to determine the volume of separate fractions for the purpose of graphical representation of the course of the distillation (St. Mrazek, *Dissertation*, Lwów, 1929).

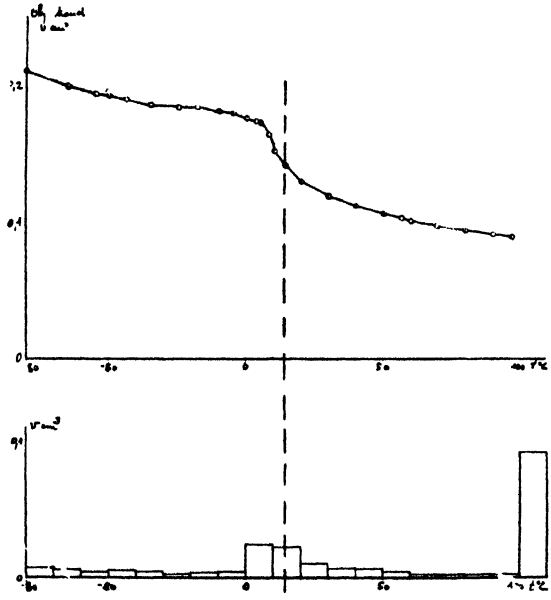


Fig. 8.
The course of distillation of the condensate from the experiment No 2. (Analysis s. table III.)

The condensate obtained in each experiment was divided by distillation into three main fractions:

1. A fraction passing over between — 80° and + 15° C;
2. a fraction distilling between + 15° and + 100° C, and
3. the highest fraction going over above + 100° C — the residue.

Instances of the course of distillation of the higher fractions are represented in Fig. 7 and 8. In every experiment two distillations were made. On the diagrams the higher curve represents the changes of volume of the liquid in dependence on the temperature. The lower curve gives the volumes of the fractions obtained within 10° C.

The results of the distillations are summarized in Table III.

Table III.

Summary of analyses of the liquid condensate.

No. of exper.	Distillation	Volume of the liquid before distillation v_0 cc	Vol. of the condensate after dist. off the fraction $-80^0 + 15^0$ v_1 cc	Volume of the distillate $80^0 + 15^0$ $(v_0 - v_1)$ cc	Volume of the distillate in gaseous state v cc	Analysis C_3H_6 %	Analysis C_4H_{10} %	Vol. of the liquid after dist. off the fraction $+ 15^0 + 100^0$ C v_2 cc	Vol. of the fraction $+ 15^0 + 100^0$ C $(v_1 - v_2)$ cc	Total volume of the fractions $+ 15^0 + 100^0$ C v cc	Density in gr/cc	Analysis C_4H_{10} %	Analysis C_6H_{14} %	Volume of the fraction 100^0 C (residue) in cc	Density in gr/cc	Analysis
1	I.	0·21	0·142	0·068	23·6	47·4	52·6	0·092	0·05	0·089				0·147	0·7	Elementary analysis % $C + H =$ 100·6
	II.	0·17	0·094	0·076	26·0	55·0	45·0	0·055	0·039							
2	I.	0·41	0·155	0·255	70·2	74·6	25·4	0·081	0·074	0·127				0·088		$C_nH_{2\,28\,n}$
	II.	0·19	0·06	0·13	38·2	70·7	29·2	0·007	0·053							
3	I.	0·255	0·048	0·207	72·1	56·9	43·1	0·005	0·043	0·088				0·01	0·7	Mol. weight determined ebullioscop. $M = 105·4$
	II.	0·32	0·05	0·27	95·1	68·2	31 8	0·005	0·045		0·65	98·2	1·8			
4	I.	0·25	0·116	0·134	55	90·7	9·3	0·07	0·046	0·053				0·07		
	II.	0·04	—	—	—	—		0·033	0·007					0·033		Measurement of vapour tension: corresponds to octane
5		0·34	0·01	0·33	124	92·4	7·6	—	—					0·01		
6		0·5	0·17	0·33	140	98·3	1·7			0·08						
			0·09	0·08	31	41·3	58·7	0·01	0·08					0·01		

13. *Analysis of the heaviest fraction.* — The heaviest fraction (above 100° C) was really the residue remaining after distilling off the more volatile components. This residue was submitted to further investigation.

The *elementary analysis* gave following results: C: 84·5%, H: 16·1%, sum of both: 100·6%

From this the calculated ratio of the number of carbon atoms to that of hydrogen atoms corresponds to the formula $C_n H_{2 \cdot 28 n}$. This suggests thus the supposition that probably the main constituent of this condensate is *octane* ($C_n H_{2 \cdot 25 n}$), or a mixture of hexane, octane and decane.

The *molecular weight* of the condensate from the experiments 3 and 5 was determined by means of Swietoslawski's ebullioscope, ether being used as solvent. The calculated molecular weight was 105·4. This result corresponds approximately to the foregoing estimate, i. e. to octane, C_8H_{18}.

A search for *asymmetric carbon* gave a negative result.

Measurement of the vapour tension of the condensate after removing the volatile fractions yielded a value corresponding to *octane*. A determination of the *change of the vapour tension* of the condensate with temperature points to a *mixture* of hydrocarbons.

14. From the course of the distillation curves as well as from the analysis of the condensates it follows that the hydrocarbons formed from ethane are butane, hexane and octane. This is concluded from the fact, that on the distillation curves maxima occur generally in the neighbourhood of the temperatures 0° and 69° C, these temperatures being the boiling points of pure butane and hexane respectively. The measurements of vapour tension of this fraction corresponded also to hexane. The elementary analysis of the heaviest fraction indicates the presence of octane. On the other hand, neither propane nor pentane were detected. Of the hydrocarbons with an odd number of carbon atoms only methane is formed in a small amount. This matter will be considered later on.

III. Summary of results.

Relying upon the results obtained it has been ascertained that it is possible to get different products in prevailing amount, according to whether we change: 1. the initial pressure, 2. the temperature of the receiver or 3. the velocity of flow of ethane, which means that we can influence the quality of the reaction products.

It has been found out generally that 1. in increasing the initial pressure, 2. in lowering as much as possible the temperature of the receiver, and 3. in increasing the velocity of flow — *nearly exclusively butane* is obtained (comp. Table II, exper. 3 and 6), whereas in using: 1. a low pressure, 2. a high temperature of the receiver, and 3. a low velocity of flow — besides butane *large amounts of hexane and octane* are formed (comp. exper. 4 and 5).

Such a course of condensation in dependence on the above stated conditions is entirely comprehensible, if we take into consideration that under a high pressure and a temperature of the receiver as low as possible the light hydrocarbons are more easily condensed. An increase of the velocity of flow, however, cause the removal of the products already formed from the irradiated space, making thus their further activation impossible.

However, the number of activated linkages is constant, and therefore by changing the initial pressure, the velocity of flow and the temperature of the receiver we influence only the *yield* of the different *products of condensation*, i. e. *the direction* of this photochemical reaction.

IV. Discussion of the mechanism of condensation of ethane.

1. S. Tołłoczko (*Przemysł Chemiczny* 1927, *11*, 248) has proposed the following mechanism of the photochemical change of ethane:

$$1.\ 2\,C_2H_6 \rightarrow 2\,C_2^{\cdot}H_5 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow C_4H_{10} + H_2.$$

$$2.\ C_2H_6 + C_4H_{10} \rightarrow C_2^{\cdot}H_5 + C_4^{\cdot}H_9 + 2\,H^{\cdot} \rightarrow C_6H_{14} + H_2 \text{ etc.}$$

These equations are based on the supposition that in the molecule of ethane, butane etc. only the linkage ($C—H$) in one of the methyl groups is photochemically ruptured. The condensate would be thus composed only of hydrocarbons with an even number of carbon atoms. The possibility of activation of the linkage ($C—C$) is, however, not excluded, because the rupture of this bond requires nearly the same amount of energy as that of the linkage ($C—H$).

2. The mechanism put forward by S. Tołłoczko does not anticipate secondary reactions which must undoubtedly occur, when we consider the results of the present investigation, which were unknown at that time, especially that, with the exception of methane, only hydrocarbons with an even number of carbon atoms are formed (comp. the distillation curves). Upon this basis we may now modify the mechanism of the change as follows:

$$\text{I. } C_2H_6 + Hg^* \rightarrow C_2H_6^* + Hg.$$

$$\text{II. } C_2H_6^* \rightarrow C_2^{\cdot}H_5 + H^{\cdot}.$$

The radicals $C_2^{\cdot}H_5$ and $H^{\cdot}$ can recombine (III, IV):

$$\text{III. } 2\,C_2^{\cdot}H_5 \rightarrow C_4H_{10} \text{ and}$$

$$\text{IV. } 2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2.$$

Or secondary changes are taking place according to equations (V, VI):

$$\text{V. } C_2H_6 + H^{\cdot} \rightarrow C_2^{\cdot}H_5 + H_2.$$

$$\text{VI. } C_2H_6 + H^{\cdot} \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_4.$$

In the instance V the result is the same as the activation in the sense of the equations I and II.

3. According to Bonhoeffer and Harteck (*Z. physikal. Chem.* 1928, *139*, 64) the hydrogenation of ethane by atomic hydrogen and formation of methane from ethane in this way proceeds according to equation VI. It is thus possible that the rupture of the bond $(C—C)$ in this instance was caused exclusively by atomic hydrogen, and not by collision with an active atom of mercury.

The formation of higher hydrocarbons takes place probably in an analogous way.

4. Another course of the reaction is also theoretically possible, e. g.:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2,$$

but this would cause an increase of the gas pressure, which would be at variance with the experimental result.

5. S. Tołłoczko (l. c.) calculated also the order of the reaction of condensation of ethane. From this calculation (agreeing within 3·5% with the measurements l. c.) it follows that the reaction is a termolecular one. This suggests the hypothesis, that the formation of the molecule from the radicals takes place according to the following scheme:

$$\underset{\text{radicals}}{R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot} + M} \rightarrow \underset{\text{hydrocarbon}}{R_1R_2 + M}$$

and thus can occur only in consequence of a collision with another indifferent body M, in the given instance a molecule of ethane which takes possession of the activation energy of the radicals R_1 and R_2.

The thermochemical value of the linkages: $(C—H)$, $(C—C)$ or $(H—H)$ is nearly the same for the saturated hydrocarbons. For this reason it is really impossible to obtain only one compound, e. g. butane, because this also is activated as well as ethane.

It is thus possible under suitably chosen conditions as described above, to obtain a definite constituent only in a *preponderating* amount.

V. Final conclusions.

1. In the presence of mercury vapour ethane undergoes a photolysis and condensation under the influence of the radiation of a mercury quartz lamp.

2. In the molecule of ethane either of the linkages $(C—H)$ and $(C—C)$ may be activated. It is very probable that the bond $(C—C)$ is ruptured by the action of atomic hydrogen formed in the reaction.

3. The number of the activated linkages does not depend on the pressure of ethane, nor on the velocity of its flow through the reaction space, but depends solely upon the intensity of the active radiation.

4. The composition of the gaseous as well as of the liquid phase is governed by the temperature of the receiver, and the velocity of flow of the gas through the reaction space: hydrocarbons with shorter chains being formed at higher velocities of flow and lower temperatures of receiver.

5. The decrease of pressure and the amount of the condensate in a given time is the greater the higher is the velocity of flow of gas.

6. Products of condensation are nearly exclusively hydrocarbons with an even number of carbon atoms, and, as a by-product, methane in a low concentration.

7. By changing the gas pressure, the temperature of the receiver and the velocity of flow a condensate can be obtained composed of hydrocarbons with shorter or longer chains, and it is thus possible to influence only the direction of the reaction and not the number of the activated linkages.

8. The detailed mechanism of the photochemical change of ethane corresponds with equations given in part IV of the present paper.

The First Chemical Institute of the
John Casimir University, Lwów, Poland.

THE CHARACTERISTICS OF PRASEODYM *)

by BOHUSLAV BRAUNER.

The element Praseodym**) was discovered by the present author[1]), by comparing the absorption spectra of the decomposed old didym. The compounds of Praseodym were isolated in the pure state by Auer v. Welsbach[3]) in 1885 by Mendělěěv's[2]) method, but neither Mendělěěv, nor Brauner was quoted by Auer in his arcanic paper.

Isolation. Up to this time cerium was the only rare earth-element that could be separated from the other elements of its kind by the Bunsen-Brauner method. It was found that *Pr* could be separated from iron, which always contaminates all rare earth-ammonium nitrates, by mixing the nitrates with six times their weight of a mixture of potassium and sodium nitrates and fusing at 350° when Fe_2O_3 separates out. The ordinary method of using oxalic acid never gives such a sharp separation. By the same method if the fusion be continued long enough every trace of cerium separates out as CeO_2. This method permits the separation in the form of PrO_2 from *La*, even if the latter be present in considerably large quantities and no *La* passes into the insoluble higher oxide PrO_2 or Pr_2O_4. As the oxides of *Fe* and *Ce* separate sometimes in a colloidal form, the precipitate should be washed with a concentrated solution of ammonium nitrate.

The filtrate from Fe_2O_3 and Ce_2O_4 is then concentrated and the solid residue obtained is then fused again to about 415° under continual stirring. The green solution is converted into a black mass and when a sufficient quantity of Pr_2O_4 has separated out, the flame

*) An abstract from the author's article "Contribution to the chemistry of praseodym" published in Czech in the Jubilee volume edited by the "Česká Akademie Věd a umění" in honour of the 70th birthday of Professor Charles Vrba, Nov. 15th, 1915.

**) The present author prefers to use the original name without the ending —ium, since the original, derived in a peculiar way from the greek words *prasinos* and *didymoi*, does not permit a latin ending.

under the dish is removed and the liquid together with the black precipitate is agitated with a glass rod into a rotatory motion, so that the black oxide is separated from the dark green liquid in the form of a heap in the middle of the rounded dish. While still hot the clear dark green liquid portion may easily be poured off and after cooling the precipitate remaining on the bottom is collected on a filter, and washed with small quantities of water, containing ammonium nitrate until the filtrate does not give any precipitate by oxalic acid.

Purity of Praseodym. Part of the black precipitate which, as will be shown later, consisted of pure Pr_2O_4, was dissolved in concentrated hydrochloric acid and the spark spectrum of the chloride formed was examined before a powerful spectroscope. It was found that the spectrum of praseodym alone was shown without any trace of a foreign line and especially it was free from a trace of lanthanum.

Atomic weight of Praseodym. The atomic weight of Pr was found to be of the order of $Pr = 141$. Brauner and Švagr[4]) obtain $Pr = 140{\cdot}94$ contrary to other chemists, who invariably find a lower number, viz. $Pr = 143{\cdot}6$—$140{\cdot}8$ (Auer); $140{\cdot}46$ (Jones)[5]); $139{\cdot}72$—$140{\cdot}15$—$140{\cdot}53$ (v. Schéele)[6]). Baxter and Stewart[7]) find $Pr = 140{\cdot}92$, $140{\cdot}932$ and $140{\cdot}924$ number, identical with that of Brauner when they apply a correction for the small quantity of Ce (circa one p. c. present, but none for the iron, invariably present; yet it is not seen how the quantities of Ce present could be exactly determined.

Control of the atomic weight of praseodym by the ebullioscopic method made with the trichloride.

Praseodymtrichloride was prepared by placing the oxalate into a little platinum boat made by the present author from a very thin platinum foil soldered with gold and passing over it, at the beginning at low temperature which rises without heating, pure, anhydrous hydrogen chloride, until no oxalic acid was evolved and then gradually heating the anhydrous chloride up to its melting point. After this, the hydrochloric acid was replaced by hot air. Meanwhile Beckmann's apparatus was prepared, in which, after most careful drying, a weighed quantity of Kahlbaum's fresh absolute ethyl alcohol was placed.

After the determination of the boiling point one boat containing anhydrous $PrCl_3$ was placed into the apparatus. But a surprisingly low number $M = 179$ was found instead of $247{\cdot}3 =$ molar weight of $PrCl_3$. A second portion of the anhydrous chloride yielded a nearly normal rise of the boiling point, from which it was concluded that

the first portion of the anhydrous chloride removed traces of water, which could have come from the apparatus or from the air and probably also from the ethyl alcohol itself. The determination of the molecular weight was repeated by another series of three experiments with the same results as above. For the constant of ethyl alcohol, Muthmann's number 1300 was taken. The following results were obtained:

		L	*S*	*Δ*	*M*
A.	1.	20·87 *g*	0·2441 *g*	0·085°	179 !
	2.	,,	0·2363 *g*	0·062°	237
B.	1.	24·10 *g*	0·2329 *g*	0·079°	159 !
	2.	,,	0·2480 *g*	0·060°	223
	3.	,,	0·1508 *g*	0·034°	239.

Neglecting the numbers 179 and 159, three numbers were obtained: 237, 223 and 239 which are of the same order as the molecular weight $PrCl_3 = 247·3$ which corresponds to the atomic weight $Pr = 140·94$. If the numbers found, especially 237 and 239, are a little lower than the theoretical one it is easily explained, as mentioned above, by the trace of humidity in the apparatus and in the air. To-day hardly anybody will doubt the trivalency and tetravalency of praseodym, $Pr = 140·94$.

Another proof of the correctness of the atomic weight of praseodym follows from the theory of electrolytic dissociation. Brauner and Švagr[4]) found that the difference of the electric conductivity of an aqueous solution of praseodym sulphate, between the dilutions 1024—32 equals 53·56 resp. 50·21 and these numbers are in accord with — though somewhat lower than — the number 2×3 val. $\times 10 = 60$ for a sulphate of a trivalent element with the atomic weight 141, as required by the Ostwald-Walden rule.

As regards the relation of the atomic weight of praseodym to the original form of the Periodic System given by Mendělěčv, it was impossible even to its author to foresee or predict the existence and properties of this element. Moreover the discovery of a series of new elements brought into the original System an unexpected enrichment of ideas. The author of the present paper has shown already in 1881, that the elements of the rare earths must be placed not only in the 8th series, as a continuation of cerium, but also in the 9th and 10th series up to tantalum. All newly discovered elements of this kind have been placed in the empty places, up to hafnium — an arrangement, accepted by many modern authors.

The oxides of praseodym.

Praseodym forms two kinds of oxides, Pr_2O_3 and Pr_2O_4.

The oxide Pr_2O_3 posesses a garlic-green colour and on heating it becomes black; Auer ascribed to this peroxide the form Pr_4O_7. It was shown by Brauner that this is a double oxide, composed of $Pr_2O_3 + Pr_2O_4$. The latter oxide is black. Brauner prepared it in the pure state by fusing the nitrate of the trivalent praseodym with potassium and sodium nitrate at 415°. Two methods were used for the analysis of this higher oxide which was used with advantage for the direct separation from cerium and also for a direct separation of praseodym from lanthanum.

a) The first method consists in the action of higher praseodym oxide upon ferrous salts, which are oxidised into ferric salts, or $Fe^{\cdot\cdot}$ into $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. In a neutral solution this reaction proceeds very slowly, but takes place more readily in an acid medium. The salts of the tetravalent praseodym, which would answer to the yellow or orange coloured salts of tetravalent cerium have not yet been isolated. The higher oxide, say Pr_2O_4, dissolves in sulphuric or nitric acid, under evolution of ozonised oxygen, or in hydrochloric acid under evolution of chlorine. (On crystalizing the salt $HPr^{III}Ce^{IV}[SO_4]_4 . 12 H_2O$ beautiful yellow crystals of $Ce^{IV}[SO_4]_2 . 4 H_2O$ after the first salt separated out. On analysis it was found that the oxide CeO_2 was not white or yellowish-white but it was dark brown, which colour proves that the salt contained a fairly large quantity of praseodym. It is not improbable that the ceric sulphate contains an admixture of the isomorphous salt $Pr^{IV}[SO_4]_2 . 4 H_2O$, existing only in the presence of the ceric salt, but the author was unable to prove this, with the small quantity of the salt remaining in his possession.)

For the analysis a weighed quantity of the black oxide dried at 130° was brought into a beaker with 50 *ccs* of ferrous-ammonium sulphate of known content. After this, very dilute sulphuric acid was added under continual stirring, so that no visible bubbles of escaping oxygen or a smell of ozone could be noticed. After complete dissolution of the oxide, the surplus of the ferrous salt was titrated back with permanganate. The weight of the black oxide was 0·4432 *g*, the ferrous ammonium salt alone required 45·61 *ccs* of $n/10$ $KMnO_4$ and the quantity which was not used for oxidation was 21·06 *ccs* $n/10$ $KMnO_4$, so that 24·55 *ccs* $n/10$ $KMnO_4$ was used for the oxidation of the black oxide which contains as much active oxygen, as is the black oxide, or as consumed by the oxidation of $Fe^{\cdot\cdot}$ to $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, therefore 0·00992 *g* O.

The quantity of Pr_2O_3 in the original black oxide is 0·42266 g and its surplus of oxygen equals 0·00968 g whereas the experiment has shown 0·00992 g oxygen. The relation of the lower and higher oxide is therefore 1·00 : 1·0465, whereas the theory requires

$$Pr_2O_3 : Pr_2O_4 = 1{\cdot}00 : 1{\cdot}0485.$$

The difference of $+ 0{\cdot}2\,g\,O$ or $+ 0{\cdot}00024\,g\,O$ may be due to some unknown error, but the experiment proves that the real composition of the higher oxide is Pr_2O_4 strictly analogous to Ce_2O_4. Schéele does not approve the method used by the author, for he evidently used a stronger acid and no stirring.

b) The second method used for the analysis of the higher oxide Pr_2O_4, was a slight modification of that described by Bunsen, i. e. the action of $HCl + KI$ in a closed vessel and titrating the iodine set free with sodium thiosulphate. This method with a slight correction yields exact results and was used for the determination of the quantity of oxygen surplus in the highly heated trioxide in atomic weight determinations, the two oxides furnishing generally the compound $2\ Pr_2O_3\ .\ 3\ Pr_2O_4 = Pr_{10}O_{18}$.

Is the oxide Pr_2O_4 an ozonide or antozonide?

This question interesting theoretically, has been answered by the authors of papers regarding the chemistry of praseodym in either the one or in the other way, but was never answered by exact experiments.

The first experiment was made by Baresville's reaction. The black oxide was treated with potassium dichromate, ether and sulphuric acid and after shaking, the deep blue colour of the ether appeared. From this, the author wrongly concluded, that the oxide was an "antozonide", i. e. an oxide of the type of hydrogen peroxide, for a new test with ether alone gave, examined as above, the same deep blue colour. Fresh ether together with Pr_2O_4 gave now no blue colour. The oxide Pr_2O_4 has, therefore, not the same constitution as BaO_2.

The above-mentioned higher oxide Pr_2O_4 oxidises hydrochloric acid to chlorine which points to the fact, that it is an "ozonide" or an untrue peroxide. A definite proof was given as follows:

a) Qualitative test. It was shown by the following test that hydrogen-peroxide is not produced by the action of acids on Pr_2O_4. Some of this higher oxide was put into water, one *cc* of $n/10$ $KMnO_4$ was added, and then sulphuric acid drop by drop. The permanganate is not

reduced in the cold or warming and the black oxide dissolves *under* evolution of a strong smell of ozone.

The oxide Pr_2O_4 was placed into some dilute sulphuric acid and ether was added. When some more of the acid was added, the evolution of oxygen was more intense, but the catalytic reaction was not so rapid as it was, when PbO_2 or MnO_2 were submitted to ether and to a less quantity of the acid. But even with the oxide Pr_2O_4 the reaction come an end in a few minutes, i. e. a green solution was obtained, whereas the same small quantity of H_2SO_4 without H_2O_2 takes some hours to dissolve the black oxide.*)

b) Quantitative test. The solution of hydroperoxide was one of 1·3 p. c. and from this by means of a precise narrow pipette 1·50 *cc* was taken which required for oxidation 24·53 *ccs* $n/10$ $KMnO_4$. Then 0·3123 *g* of the black oxide, which was prepared by calcination of the oxalate in air, and which according to an analysis contained for 100 pts. Pr_2O_3 3·19 pts. of active oxygen, or 0·00968 *g*, was used. This oxide was placed in water, to which 1·50 *cc* of hydrogen peroxide was added, after which on continual stirring, dilute sulphuric acid was added drop by drop until a clear, green solution was obtained. The undecomposed hydrogen peroxide required 12·13 *ccs* of $n/10$ $KMnO_4$ for oxidation and therefore the quantity of H_2O_2 decomposed catalytically corresponds to 12·40 *ccs* $n/10$ $KMnO_4$. As the active oxygen of the acid permanganate is equivalent to the active oxygen of the hydrogen peroxide, the quantity of this oxygen equals 0·00992 *g*. The black oxide contained 0·00968 *g* active oxygen, so that both numbers are practically identical. The excess of 0·00024 *g* found is certainly due to experimental errors.

From the above experiment it follows that the catalytic reaction during the process is:

$$Pr^{IV}{}_2O_4 + H_2O_2 + 3\ H_2SO_4 + Aq = Pr^{III}{}_2(SO_4)_3 + O_2 + 4\ H_2O + Aq.$$

The experiment has definitely proved that the higher, black oxide Pr_2O_4 is an *ozonide*, or a derivative of the type of water; from this it follows that praseodym is in this form *tetravalent*. Only from this point of view it is understood that the fourth ozonic oxygen in Pr_2O_4, oxidises the chlorine ion of hydrogen chloride to free chlorine, that in acid solution the trivalent ion $Ce^{\cdots}$ is oxidised to the tetravalent

*) This moderate reaction is connected with the fact, that the molvolume of Pr_2O_3 is 46·7 *ccs*, whereas that of Pr_2O_4 is 57·9 *ccs*. The difference of both numbers is very great, for one *g* of *O* occupies 11·2 *ccs*.

ion $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, that it oxidises divalent manganese to heptavalent: and that in contact with a solution of strychnine in concentrated sulphuric acid, it produces the characteristic blue-violet coloration without any side-reaction. A true peroxide, derived from hydroperoxide cannot behave in this manner.

The above study indicates that the element praseodym should stand, in the periodic system, behind La^{III} and Ce^{IV} in the fifth group, as was assumed by Brauner already in 1878, i. e. 55 years ago. The chemical behaviour of praseodym shows that it is a kind of "mock-cerium" but as it is only positively tetravalent, its position in the fifth group points to an anomaly in the form of the periodic system, as was hitherto assumed by Mendělěev. The molvolume of Pr_2O_4 is 46·7 *ccs*, that of Pr_2O_4 is 57·9 *ccs* and that of $Pr_{10}\ O_{18}$, divided by 5, $= Pr_2\ O_{3\cdot 6}$ is 50·7. A calculation shows that in the union of $2\ Pr_2O_3 + 3\ Pr_2O_4$ a *contraction* of 2·74 *ccs* has taken place, from which it follows that the oxide $Pr_{10}O_{18}$ is not a mixture of the two oxides, but their compound, $Pr_2\ O_4$ being less basic than Pr_2O_3, i. e. playing the roll of a week acid.

On heating the oxide $Pr_{10}O_{18}$ in a stream of hydrogen a reduction to the green oxide takes place which is always heavier than it ought to be whilst $Ce_2\ O_4$ is reduced in hydrogen to a mixture of $Ce_2O_4 + Ce_2O_3$, a black mass which in the air burns to Ce_2O_4. Any higher oxide of praseodym heated strongly in a platinum crucible yields the oxide $Pr_{10}O_{18}$ on cooling; yet on heating such an oxide over a blowpipe it loses its black colour as well as its excess oxygen completely and Pr_2O_3 remains as was proved, when the access of gas was at once interrupted and the crucible quickly cooled by a strong current of air. The present author ascertained in the crucible the oxide Pr_2O_3, which possessed a pale chamois colour.

The oxide of neodym, obtained by burning the oxalate in oxygen possesses also the composition Nd_2O_4, for on heating it in a current of hydrogen, and collecting the water obtained, the weight of the oxide and that of the oxygen calculated from the water was $Nd_2O_3 : O = 1 : 1$.

Received May 25th, 1933.

The Chemical Institute of the Charles' University.

Literature.

[1]) B. Brauner, *Wiener Anzeiger 14*, 131, (1882).
[2]) D. Mendělěev, *Annalen Suppl. Band 8*, (1871).
[3]) Auer v. Welsbach, *Monatsh. 6*, 477, (1885).
[4]) B. Brauner and E. Švagr, *Collection 4*, 54, (1932).
[5]) H. C. Jones, *Amer. Chem. Journ. 20*, 345, (1898).
[6]) V. Scheele, *Z. anorg. Chem. 17*, 310, (1898).
[7]) G. P. Baxter and O. J. Stewart, *ibid. 92*, 171, (1915).

OXYDATION DES SELS THALLEUX EN THALLIQUES ET RÉDUCTION DES SELS THALLIQUES PAR L'ARSÉNITE DE SODIUM

par F. ČŮTA.

La réaction des sels thalliques avec l'arsénite de sodium a été proposée par Berry[1]) pour le dosage titrimétrique du thallium.

Dans ses essais, il dissolvait l'oxyde thallique dans l'acide sulfurique dilué, neutralisait la solution obtenue par un excès de carbonate de sodium acide et y ajoutait l'arsénite de sodium en quantité supérieure à celle qu'exige le schéma

$$Tl^{\cdots} + AsO_3''' + H_2O = Tl^{\cdot} + AsO_4''' + 2\,H^{\cdot} \qquad 1.$$

Pour déterminer l'arsénite non consommé, il le titrait soit au moyen d'iode, soit au moyen d'hypochlorite de sodium. Dans le premier cas, l'indicateur était constitué par l'empois d'amidon, dans le second, par le trouble d'hydroxyde thallique apparaissant à la fin du titrage.

Cette méthode donnait à Berry des résultats régulièrement de 0·5 à 1% inférieurs à ceux exigés par le calcul, et l'auteur se les expliquait par les impuretés de son oxyde thallique qu'il n'a pu, malgré tous ses efforts, préparer à l'état complètement pur. D'après les analyses effectuées, d'une part, volumétriquement par réduction au moyen d'arsénite de sodium et de sulfate de fer, d'autre part, en pesant l'iodure thalleux précipité par l'iodure de potassium après réduction préalable à l'acide sulfureux, ses produits renfermaient respectivement 84·4, 85·9, 87·6, 87·9% de thallium, alors que la teneur théorique aurait dû être 89·5% de *Tl*. Berry constata d'ailleurs que son oxyde thallique était accompagné de composés thalleux, car ses solutions réduisaient le permanganate.

Les données expérimentales de Berry ne permettent pas facilement de décider si la variabilité des résultats est due à la défectuosité de son étalon ou si dans l'oxydation de l'arsénite intervient une réaction secondaire défigurant le rapport stéchiométrique des deux corps réagissants. On pourrait admettre ce deuxième cas d'autant plus

facilement que l'on trouve décrites dans la littérature des méthodes basées, elles aussi, sur la réduction des sels thalliques et dans lesquelles on arrive au résultat définitif seulement au moyen d'un coefficient empirique.[2]) [3]) C'est ce qui m'a déterminé à étudier la réaction d'une manière plus approfondie sur une autre substance étalon.

Mon choix s'est porté sur le carbonate de thallium, car la détermination de son alcalinité avait montré que sa composition répondait exactement à la formule Tl_2CO_3.[4]) Je préparais mes solutions de sel thallique à partir du sel thalleux respectif (obtenu par action de l'acide sur le carbonate thalleux) en oxydant par un faible excès d'eau de brome. Après expulsion de l'excès de brome au bain-marie, j'ajoutais un excès d'arsénite de sodium et j'accélérais la réduction en chauffant au bain-marie. J'effectuais la réaction en milieux respectivement acide, bicarbonaté et plus fortement alcalin. Après neutralisation éventuelle, j'ajoutais du bicarbonate de sodium, puis la quantité d'iodure de potassium juste nécessaire pour précipiter le sel thalleux formé et, enfin, je titrais l'excès d'arsénite au moyen d'iode.

J'ai trouvé que l'oxydation des sels thalleux par le brome est quantitative et que les solutions des sels thalliques ainsi formés sont stables en présence d'un excès d'acides chlorhydrique ou bromhydrique, comme aussi pendant un chauffage prolongé. De plus, j'ai pu constater que la présence des acides sulfurique, phosphorique et perchlorique détermine une décomposition partielle du sel thallique primitivement formé. Cette décomposition se laisse exprimer par la réaction de l'ion Tl''' avec l'eau:

$$2\,Tl''' + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Tl' + 4\,H^{\cdot} + O_2, \qquad 2.$$

qui dans le cas du chlorure ou du bromure est supprimée par l'existence des ions complexes chloro ou bromothalliques:

$$Tl''' + 4\,Cl' \rightleftarrows TlCl_4', \qquad 3.$$

plus stables, d'après les résultats expérimentaux, à température élevée que ne le sont les sels thalliques simples.

Le fait qu'on obtient des résultats trop bas lors de l'évaporation du brome après l'oxydation des sels thalleux au moyen d'eau de brome en présence d'acide sulfurique, est signalé déjà par Marshall[7]) qui l'explique en admettant un dédoublement du bromure thallique en brome et bromure thalleux.

Ajoutons toutefois que cette explication n'est pas d'accord avec les résultats expérimentaux de mon travail.

En ce qui concerne la stabilité des sels thalliques en solutions aqueuses étendues, une rapide recherche bibliographique n'a pas révélé de

données. D'après Mellor, A. Lamy aurait trouvé que l'oxyde thallique se dissout dans l'acide sulfurique froid sans décomposition, alors qu'à chaud il perd de l'oxygène avec formation de sel thalleux. L'acide chlorhydrique froid donne, d'après le même auteur, le chlorure thallique, tandis qu'à chaud une décomposition peut avoir lieu.[5]) La décomposition possible par la chaleur du sel thallique en solution pourrait être vérifiée en mesurant l'équilibre chimique entre le sel thalleux, le sel thallique et l'oxygène. L'azotate thalleux s'oxyde à la température ordinaire par l'oxygène sous la pression de 1 atmosphère jusqu'à la proportion de 2%.[6]) Le produit formé représente un mélange en équilibre, ce qui veut dire qu'une solution d'azotate thallique se décomposera. La même conclusion peut s'appliquer au sulfate, au phosphate et au perchlorate thalliques qui, de même que l'azotate, n'engendrent pas d'ions complexes.

D'après mes expériences il est possible d'utiliser la réduction des sels thalliques par l'arsénite de sodium pour la titrimétrie du thallium, s'il est présent sous forme trivalente. On calcule avec l'équivalent déduit du schéma 1 signalé plus haut.

Partie expérimentale.

Le plus grand soin a été apporté à la préparation du carbonate thalleux pur. La matière première était dans un cas le thallium métallique, dans l'autre, le sulfate thalleux, tous les deux étaient des produits Merck. Le thallium a été dissous dans de l'acide azotique, et le sel obtenu a été recristallisé deux fois. L'azotate pur a été transformé en sulfate par évaporation avec de l'acide sulfurique. Dans cette opération il s'est formé un peu de sel thallique, dont la présence se trahissait, lors de la dilution, par un trouble brun et qui a été éliminé en saturant la liqueur par de l'acide sulfureux. L'excès de celui-ci a été expulsé par ébullition. On obtint ainsi, à partir du thallium métallique, une solution de sulfate thalleux pur.

Le sulfate thalleux du commerce, mis en œuvre dans une autre préparation, a été purifié par deux recristallisations.

La solution préparée au moyen des sulfates purs (séparément) a été diluée, puis précipitée à chaud avec un faible excès de baryte caustique. La solution d'hydroxyde thalleux formée a été saturée de gaz carbonique pur jusqu'à réaction acide vis-à-vis de la phénolphtaléine, et évaporée au bain-marie. Les cristaux de carbonate qui se sont déposés par refroidissement ont été séparés à l'aide d'un filtre à vide d'Iéna.

Le produit a été dissous dans l'eau à la température du bain-marie bouillant et dilué de manière à obtenir une solution saturée à 40°. Cette dernière a été soumise à une cristallisation troublée. L'eau mère a été concentrée modérément et traitée de la même façon. L'une et l'autre portions de cristaux ont été rejetées. Au cours du travail il a été observé, en effet, que les carbonates thalleux préparés par cristallisation lente, se tachent, lors de la dessiccation entre 100 et 105°, de petits points noirs qui apparaissent aux pointes de certains cristaux. Les fractions médianes du produit obtenu par cristallisation troublée ne présentaient pas ce phénomène. Les deux portions ultérieures de carbonate thalleux ont été obtenues en concentrant la solution à la température du bain-marie presque à saturation et en la soumettant après à la cristallisation troublée. Le produit a été recristallisé deux fois dans l'eau chaude. Le produit final constituait de menus cristaux blanc pur qui ne changeaient d'aspect pas même après un séjour prolongé au dessiccateur à 100—105°.

L'alcalinité du produit a été vérifiée par titrage avec l'acide sulfurique de titre connu et déterminé par rapport au carbonate de sodium préparé d'après Sörensen. L'équivalent rationnel du carbonate thalleux employé dans les calculs était = 234·3834. L'équivalent du thallium pour l'oxydation d'après le schéma 1. est de 102·195, d'où il vient 117·1917 pour le carbonate thalleux. La teneur en thallium calculée du Tl_2CO_3 est 87·204%.

L'anhydride arsénieux employé était un produit Merck pro analysi. Il a été séché à 150°. Le résidu après la sublimation de la matière volatile pesait 0·122%, ce qui montre que le produit était de 99·878%. Pour les essais stathmométriques ce produit a été resublimé une nouvelle fois. La solution d'arsénite a été préparée d'après les indications de Kolthoff.

Les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium étaient des produits Merck pro analysi.

L'iode employé était un produit deux fois resublimé. L'iodure de potassium était un produit Merck pro analysi, avec lequel la recherche de l'iodate a donné un résultat négatif.

Le ballon jaugé et les burettes ont été vérifiés avant de s'en servir.

La solution d'arsénite a été complétée à la température de 15°, parce que la correction du volume relative à la température n'a pu être introduite par suite de son indétermination. On opérait avec les solutions à la température de 20 à 22°. Vu que dans le cas de la solution d'iode il n'a pas non plus été possible d'introduire les corrections de

température, je procédais de la manière suivante: En prélevant la solution d'arsénite destinée aux essais de chaque série, je prélevais en même temps le volume de solution d'arsénite nécessaire à déterminer le titre de la solution d'iode. Ce dernier n'a pas été titré immédiatement, mais seulement avec toute la série d'essais après la fin de la réduction. Si, lors du titrage à l'iode, la température du laboratoire était autre que pendant le prélèvement de la solution d'arsénite, l'influence de cette variation de volume se trouvait comprise dans le chiffre indiquant le titre de la solution d'iode.

Le titre de la solution d'iode a été déterminé, d'une part, par le procédé habituel, d'autre part j'ai fait, dans chaque série d'essais, un essai témoin où j'ai additionné la solution d'arsénite de toutes les substances que j'avais ajouté, au début, au sel thalleux (sauf l'eau de brome), et je lui ai fait subir toutes les opérations qu'avait subi le sel thallique à partir du moment où j'y avais versé l'arsénite. Le tableau 1 montre jusqu'à quel degré les deux valeurs s'accordaient.

Tableau 1.

Arsénite en *cc*	Consommation d'iode en *cc*	Valeur de la solution d'iode	Mode opératoire
30·05	30·19	0·09953	avec $TlCl$
30·06	30·18	0·09960	sans $TlCl$
30·20	30·52	0·09895	avec $TlCl$ et $NaCl$
30·00	30·32	0·09894	avec Tl_2SO_4 et Na_2SO_4
30·37	30·59	0·09902	sans sel thalleux
28·00	26·40	0·10600	sans sel thalleux
28·00	26·40	0·10600	avec $TlCl$

Dans tous ces essais j'ai suivi le mode opératoire indiqué plus haut que je vais d'ailleurs compléter des détails suivants: Le volume de la solution avant l'oxydation variait entre 300 et 400 *cc*. L'eau de brome a été ajouté, en agitant et jusqu'à faible coloration jaune, seulement après complète dissolution des corps présents.

L'oxydation avait lieu instantanément. L'excès de brome a été chassé au bain-marie; après la disparition de la teinte jaune j'ai continué le chauffage pendant deux heures afin d'éliminer les dernières traces de brome et d'acide hypobromeux. Je veillais à ce que le volume de la solution ne s'abaissât pas, par suite de l'évaporation, à moins d'un tiers.

En effet, si l'évaporation est poussée jusqu'à commencement de cristallisation des sels, on obtient des chiffres un peu plus faibles.

Le schéma 1 montre que la réaction produit des ions hydrogène. Conformément à la loi de Guldberg-Waage on pourrait s'attendre à ce qu'une concentration élevée de ces ions ne fût pas aussi favorable à la réduction que les concentrations plus faibles telles qu'on les trouve en milieux bicarbonaté et alcalin. Pour cette raison la réduction a été opérée dans les trois divers milieux, acide, bicarbonaté et alcalin.

I. Réduction en milieu acide.

La solution de sel thallique formé par oxydation en milieu acide en présence ou non de chlorures, débarrassée de brome, a été étendue à 350—400 *cc*, puis réduite par une solution $N/10$ d'arsénite dont on prenait, au début, la quantité double de la théorique, plus tard, seulement un excès de quelques centimètres cubes. J'ai constaté, il est vrai, que la concentration du sel thallique n'a pas d'importance, mais il s'est montré avantageux d'opérer avec le volume en question. La réduction a été activée par un séjour de 2 heures au bain-marie, plus tard, j'ai constaté qu'une demi-heure de chauffage suffit tout à fait.

1. Essais avec les sels thalliques sans addition de chlorures.

Tableau 2.

a) chlorure et bromure thallique.

No	*gr* de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (théorie 87·204)
1	0·0255	20 *cc* *HCl* sens. *n*	2·176	2·18	87·36
2	0·2158	,,	18·414	18·41	87·18
3	0·4003	,,	34·158	34·18	87·26
4	0·5993	,,	51·139	51·19	87·29
5	0·0211	20 *cc* de *HCl* conc.	1·800	1·80	87·18
6	0·0516	,,	4·403	4·37	86·55
7	0·2080	,,	17·749	17·75	87·20
8	0·3577	,,	30·523	30·45	86·99
9	0·6240	,,	53·247	53·19	87·11
10	0·1063	50 *cc* de *HBr* sens. *n*	9·070	9·09	87·38
11	1·0007	,,	85·391	85·47	87·28

Les résultats sont donc satisfaisants. Il est vrai que les valeurs indiquant le pourcentage varient sensiblement, mais cela est dû à l'équivalent élevé du thallium. Une influence perturbatrice de la forte acidité du milieu ($HCl\ N/2$) ne se fait pas sentir (voir les essais 5, 6, 7, 8, 9).

b) Si l'acide chlorhydrique se trouve remplacé par les acides sulfurique, phosphorique, perchlorique, les résultats sont tout différents :

Tableau 3.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée
0·0177	20 *cc* de H_2SO_4 sens. $n/_1$	1·51	1·26
0·0596	,,	5·08	4·61
0·2028	,,	17·30	16·31
0·3494	,,	29·81	28·34
0·6259	,,	53·40	51·29
0·0100	40 *cc* de H_3PO_4 sens. $m/_3$	0·85	0·61
0·0391	,,	3·33	3·08
0·1364	,,	11·63	10·92
0·3098	,,	26·43	25·51
0·6330	,,	54·01	53·16
0·2266	40 *cc* de $HClO_4$ sens. $n/_1$	19·33	18·26
0·2367	,,	20·19	19·50
0·2208	,,	18·83	17·76

Ces résultats permettent de conclure ou bien que l'oxydation ne s'accomplit pas quantitativement, ou bien que le sel thallique formé par l'oxydation complète se décompose sous l'action de la chaleur. Pour décider entre ces deux possibilités (dont la première ne paraît pas vraisemblable), la majeure partie du brome en excès a été évaporée au bain-marie et la solution faiblement jaune a été abandonnée d'abord au bain-marie jusqu'à refroidissement, puis à la température ordinaire pendant deux jours, après quoi on a procédé comme ci-dessus.

Tableau 4.

gr de Tl_2SO_4 mis en œuvre	Acide	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée
0·1032	5 *cc* de H_2SO_4 sens. n	8·177	8·18
0·4736	25 *cc* ,,	37·525	37·42
0·6605	35 *cc* ,,	52·333	52·16
1·4653	80 *cc* ,,	116·100	115·86

Les différences entre les consommations d'arsénite calculées et trouvées s'accroissent avec la concentration et parlent en faveur d'une décomposition du sulfate thallique sous l'action de la chaleur. Si l'oxydation par le brome se faisait quantitativement, les différences pour des poids égaux de Tl_2CO_3 mis en œuvre serait approximativement égales, car le brome et l'acide hypobromeux avaient été complètement chassées de la solution, ce qui a été constaté au moyen de carmin d'indigo qui se décolore même par des traces de brome et cela indifféremment en présence de sels thalliques ou en leur absence. Cette série d'essais montre de plus que l'expulsion du brome ne convient pour l'analyse pas même en prenant toutes les précautions.

2. Oxydation des sels thalleux en présence de chlorures alcalins.

Le fait que le chlorure thallique préparé avec un excès d'acide chlorhydrique a donné des résultats satisfaisants lors de la réduction, a permis de conclure que les autres sels thalliques, qui se décomposent à eux seuls sous l'action de la chaleur, seraient protégés contre cette décomposition pendant le chauffage par la présence de l'ion chlore.

Pour cette raison j'ajoutais au Tl_2CO_3 des quantités déterminées de chlorure, je diluais par de l'eau, j'acidulais et, pour le reste, je procédais comme il a été dit plus haut. Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau qui suit.

Tableau 5.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	Consommation d'arsénite en *cc* trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (théorie 87·204)
0·0482	40 *cc* de H_2SO_4 sens. *n*	10 *gr* *KCl*	4·112	4·13	87·56
0·1257	,,	,,	10·726	10·76	87·48
0·3122	,,	,,	26·644	26·55	86·90
0·6029	,,	,,	51·446	51·31	86·97
0·1864	50 *cc* ,,	5 *gr* NH_4Cl	15·905	15·90	87·17
0·1785	,,	5 *gr* *NaCl*	15·231	15·24	87·25
0·5764	40 *cc* de H_3PO_4 sens. $m/_3$	10 *gr* *KCl*	49·185	49·16	87·16
0·6294	,,	,,	53·707	53·69	87·18
0·2014	,,	,,	17·185	17·13	86·92
0·2750	20 *cc* de $HClO_4$ sens. *n*	,,	23·466	23·43	87·08
0·2715	,,	,,	23·167	23·19	87·29
0·2714	,,	,,	23·158	23·17	87·24

Il résulte de ces essais que la conclusion tirée plus haut était juste, car, si une décomposition a eu lieu dans un des essais de cette série, elle était de l'ordre des erreurs expérimentales. La teneur moyenne en thallium dans cette série est de 87·233, la teneur calculée est de 87·204.

Comme supplément, une série d'essais a été faite avec le chlorure thallique additionné de chlorures alcalins. Pour les résultats, voir le tableau 6.

Tableau 6.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	Consommation d'arsénite en *cc* trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (théorie 87·204)
0·0443	10 *cc* de *HCl* sens. *n*	10 *gr KCl*	3·779	3·77	86·97
0·1350	,,	,,	11·519	11·52	87·21
0·2522	,,	,,	21·520	21·50	87·12
0·6053	,,	,,	51·651	51·55	87·03
0·2577	20 *cc* de *HCl* conc.	,,	21·989	22·00	87·24
0·6213	,,	,,	53·016	53·02	87·21
0·1117	,,	,,	9·531	9·54	87·28
0·0508	,,	,,	4·334	4·34	87·30
0·4101	,,	,,	34·994	35·00	87·21
0·2210	5 *cc* de *HCl* conc.	5 *gr* NH_4Cl	18·858	18·88	87·30
0·2303	,,	5 *gr NaCl*	19·652	19·64	87·15

Ainsi que le fait voir ce tableau, le chlorure de potassium ne change pas l'exactitude des résultats observés en son absence.

D'autres essais avaient pour but de déterminer la quantité de chlorure suffisant pour éliminer l'action perturbatrice de l'acide sulfurique. Les autres conditions expérimentales étaient les mêmes qu'auparavant.

Tableau 7.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	Consommation d'arsénite en *cc* trouvée
0·3355	25 *cc* de H_2SO_4 sens. 3 *n*	1 *gr KCl*	28·628	28·66
0·2573	,,	2 *gr KCl*	21·955	21·99
0·2766	,,	3 *gr KCl*	23·602	23·58

Ces essais montrent qu'une proportion relativement faible de chlorure de potassium suffit pour empêcher la diminution de la forme trivalente lors du chauffage de la solution respective.

Dans les essais précédents j'ai opéré avec un grand excès de *HCl* et de *KCl*.

Les essais ultérieurs devaient montrer si un mélange de chlorure thallique avec le bromure thallique ne renfermant pas un excès d'ions *Cl'* subit ou non la décomposition.

Le carbonate thalleux mis en œuvre a été dissous, neutralisé au moyen d'*HCl* sensiblement *N*/1 (indicateur méthylorange), puis oxydé à l'eau de brome. Le sel thallique ayant commencé à s'hydrolyser après que l'oxydation fût terminée, j'ajoutais à la solution, à des intervalles pas trop rapprochés, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique sensiblement *N*/1 jusqu'à ce que la liqueur, faiblement brunâtre au début, se fût clarifiée.

Tableau 8.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée
0·0974	0·75 *cc* de *HCl n*	8·311	8·17
0·2487	1·72 ,,	21·221	21·09
0·6458	3·23 ,,	55·107	54·86

Malgré la présence d'un faible excès d'acide chlorhydrique, la différence perceptible entre la consommation d'arsénite calculée et la consommation réelle fait voir que le chlorure et le bromure thalliques subissent une décomposition si leur solutions ne renferment pas une proportion suffisante de *Cl'*.

Signalons encore les essais effectués pour trouver la durée de chauffe minimum lors de la réduction.

Tableau 9.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Durée de chauffe en minutes	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée
0·1747	2·60 *cc* de *HCl* sens. *n*	2 *gr KCl*	10	14·907	14·83
0·1772	,,	,,	20	15·120	15·09

Dans le premier cas, la solution arrivée lors de la neutralisation au point d'équivalence, a pris une faible teinte brune, ce qui montre que la réduction est restée incomplète. Dans le second cas, rien de pareil n'a pu être observé, et la différence de — 0·03 peut déjà être mise sur le compte des erreurs expérimentales.

Lors de l'expulsion du brome il n'est pas recommendable de pousser l'évaporation trop loin même en présence de chlorure. Dans ce cas, on trouve en effet des chiffres plus faibles, ce qui témoigne en faveur d'une décomposition partielle du complexe chlorothallique en solutions concentrées. C'est ainsi que le chiffre suivant a été obtenu lorsqu'on avait évaporé jusqu'à commencement de cristallisation des sels dissous :

Tableau 10.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée
0·1778	2·60 *cc* de *HCl* sens. *n*	2 *gr* *KCl*	15·172	14·94

II. Réductions en milieu bicarbonaté et en présence de soude caustique sensiblement *N*/10.

Dans la première partie du présent travail il a été montré qu'une concentration en ion hydrogène correspondant à un acide chlorhydrique sensiblement 0·5 *N* n'empêche pas l'évolution quantitative de la réduction (voir les tableaux 2 et 6).

Dans les solutions à faible $[H^{\cdot}]$ la réduction des sels thalliques se complique de l'hydrolyse dans laquelle prennent naissance des composés ne fournissant à la solution que peu d'ions $Tl^{\cdots}$, de sorte que la réduction s'accomplit assez lentement. Le précipité brun qui se sépare lors du mélange d'une solution de sel thallique avec l'arsénite et le bicarbonate de sodium, disparaît, il est vrai, à la température ordinaire, au bout de 20 minutes environ, en montrant ainsi que la réduction s'est accomplie pour la plus grande partie, mais il convient ici encore que la liqueur réactionnelle soit chauffé modérément pour que la faible proportion de sel thallique contenue dans l'halogénure thalleux séparé subisse elle aussi la réduction.

Une solution de *NaOH* *N*/10 précipite du sel thallique l'hydroxyde $Tl(OH)_3$ qui n'entre que lentement en réaction avec l'arsénite ajouté. Même à la température du bain-marie bouillant et en mélangeant de temps à autre, il faut 3 heures environ pour que la réaction soit complète.

Toutefois, si on ajoute à la solution alcaline d'arsénite une solution diluée neutre de sel thallique, la réduction de l'hydroxyde thallique est assurée dès le début et la réaction s'accomplit au cours de quelques minutes. Elle est presque instantanée si les deux solutions ont été modérément chauffées et que le sel thallique est ajouté par portions.

1. Réduction en milieu bicarbonaté.

La liqueur réactionnelle de laquelle le brome avait été expulsé par chauffage, a été neutralisée par *NaOH* sensiblement *N*/1 jusqu'à obtention d'un faible trouble brun, qu'on a détruit par une goutte de *HCl* *N*/1. Elle a été additionnée ensuite d'environ 10 *gr* de $NaHCO_3$, d'un volume déterminé de liqueur d'arsénite, puis chauffée pendant 20 minutes environ au bain-marie. Après refroidissement, on a ajouté de l'iodure de potassium et titré à l'iode.

Tableau 11.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (Théorie 87·204)
0·0938	5 *cc* de *HCl* conc.	10 *gr KCl*	8·004	7·99	87·05
0·1570	,,	,,	13·397	13·38	87·09
0·2981	,,	,,	25·437	25·39	87·04
0·1882	,,	5 *gr* NH_4Cl	16·059	16·08	87·31
0·1971	25 *cc* de H_2SO_4 sens. 3 *n*	,,	16·819	16·83	87·26

2. Réduction en présence de *NaOH* sensiblement *N*/10.

a) A la solution du sel thallique neutralisé on a ajouté environ 40 *cc* de *NaOH N*/1 et un volume déterminé d'arsénite. Le tout a été chauffé jusqu'à complète dissolution de l'hydroxyde thallique formé. Après refroidissement, on a neutralisé au méthylorange par *HCl* sensiblement *N*/1 et, après avoir ajouté du bicarbonate de sodium et de l'iodure de potassium, titré à l'iode.

Tableau 12.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (Théorie 87·204)
0·0109	5*cc* de *HCl* conc.	10 *gr KCl*	0·930	0·91	85·31
0·0406	,,	,,	3·464	3·48	87·59
0·1507	,,	,,	12·859	12·80	86·80
0·1967	,,	5 *gr* NH_4Cl	16·784	16·79	87·23

b) Le sel thallique, neutralisé par *NaOH*, a été introduit dans la solution d'arsénite étendue à 100 *cc* et alcalinisée par 2 *gr* de *NaOH*. Après la réduction, qui s'est accomplie très rapidement, on a neutralisé par *HCl* sensiblement *N*/1, et ainsi de suite comme sub *a)*.

Tableau 13.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	Chlorure	Consommation d'arsénite en *cc* calculée	trouvée	% de *Tl* dans Tl_2CO_3 (Théorie 87·204)
0·1201	2*cc* de *HCl* conc.	3 *gr KCl*	10·248	10·18	86·62
0·1950	,,	,,	16·640	16·68	87·41
0·4003	,,	,,	34·158	34·15	87·18
0·6512	,,	,,	55·563	55·61	87·28

Dans le dernier essai on a dû chauffer, car après le mélange des solutions il s'est séparé un précipité. Mais il a suffi de 10 minutes de chauffe au bain-marie pour le faire rentrer en solution.

Des tableaux 2—13 il ressort que, si l'on envisage le côté quantitatif de la réaction, il n'y a aucune différence entre les réductions en milieu respectivement acide, bicarbonaté et alcalin.

Les données expérimentales citées plus haut m'amènent à la conviction que la réduction des sels thalliques par l'arsénite de sodium en milieu indifféremment acide, bicarbonaté ou fortement alcalin peut servir de méthode d'analyse pour doser le thallium si, bien entendu, il est présent à l'état trivalent. En réduisant en milieu alcalin il faut procéder de manière à introduire le sel thallique dans la solution alcaline d'arsénite; l'hydroxyde $Tl(OH)_3$ formé est réduit déjà à l'état naissant par l'arsénite présent. Si l'on alcalinise le sel thallique avant le mélange avec l'arsénite, la réduction se prolonge trop, car dans ce cas c'est la suspension d'$Tl(OH)_3$ qui réagit avec l'arsénite. Il est d'ailleurs certain que même en combinant les divers modes opératoires on obtient des résultats utilisables en analyse.

L'observation que le chlorure, le sulfate, le phosphate et le perchlorate thalliques (probablement tous les sels thalliques) subissent une décomposition pendant le chauffage de leurs solutions aqueuses, me paraît d'une certaine importance. C'est seulement la présence d'un excès d'ions Cl', qui fixent les ions Tl''' en donnant des ions complexes $TlCl_4'$, qui empêche cette décomposition. Pour cette raison il est nécessaire que lorsque l'excès d'oxydant (brome) est éliminé en chauffant, cette opération ait lieu en présence de chlorures. Ajoutons toutefois que dans les solutions concentrées l'ion TCl_4' est lui aussi décomposé sous l'action de la chaleur.

Les erreurs adhérant au mode opératoire en question varient, pour des poids de thallium compris entre 0·0085 et 0·8726 *gr.* entre 0·00 et 0·14 *cc* d'arsénite $N/10$. Le dit écart maximum ne s'est présenté qu'une seule fois. L'erreur moyenne du titrage, calculée de l'ensemble des essais, ne fait que 0·04 *cc* d'arsénite $N/10$ si l'on prend en considération le dit écart maximum. Si on ne le fait pas, l'erreur moyenne est de 0·033 *cc*, ce qui, pour un poids de thallium correspondant à 25 *cc* d'arsénite $N/10$, ferait 0·13% de thallium.

Pour le poids de thallium correspondant à 1 *cc* d'arsénite cette erreur moyenne serait de 3·3% de thallium. L'erreur maximum en pareil cas est de 1·89% de thallium. Il est donc utile d'opérer avec une prise d'essai un peu considérable.

Le titrage de l'arsénite par l'iode comporte à lui seul une erreur de 0·1% s'il est effectué au P_H 4—9, comme l'avait déduit Washburn[8]) de la mesure de l'équilibre chimique respectif et Thiel et Meyer[9]) des

expériences directes. Le fait que l'addition de bicarbonate aux solutions titrées garantit la limite de $[H^{\cdot}]$ indiquée ci-dessus, et que quelques-unes des erreurs observées s'écartent trop sensiblement de la moyenne calculée, m'a déterminé à répéter quelques dosages du thallium avec cette différence que les solutions d'arsénite comme aussi d'iode ont été pesées au lieu d'être mesurées.

Tableau 14.

gr de Tl_2CO_3 mis en œuvre	Acide	*KCl*	Consommation d'arsénite en *gr* calculée	trouvée	% de *Tl* (Théorie 87·204)
		en milieu acide			
0·25753	3 *cc* de *HCl* conc.	3 *gr*	21·9754	22·0020	87·309
0·24626	,,	,,	21·0137	20·9527	86·951
0·24998	,,	,,	21·3311	21·3329	87·211
		en milieu bicarbonaté			
0·2490	,,	3 *gr*	21·2475	21·3175	87·491
0·2498	,,	,,	21·3158	21·3036	87·154
		en milieu alcalin			
0·2518	,,	3 *gr*	21·4864	21·4860	87·202
0·2501	,,	,,	21·3414	21·3739	87·337
0·2464	,,	,,	21·0257	21·0588	87·341

Les résultats ne sont pas meilleurs que ceux obtenus volumétriquement, malgré tous les soins apportés à l'exécution du dosage et malgré que l'iode ait été introduit vers la fin du titrage en portions d'environ 0·01 *gr*. Le calcul des résultats conduit à la conclusion que le titrage stathmométrique des sels thalliques au moyen d'arsénite comporte une erreur de 0·17%, ce qui est environ le double de l'erreur qui accompagne la détermination de la valeur de la solution d'iode signalée dans le tableau 15.

Tableau 15.

Solution d'arsénite en *gr*	Solution d'iode en *gr*	Valeur de la solution d'iode	Mode opératoire
24·5718	23·8758	0·102915	sans sel thalleux
24·7713	24·0842	0·102853	,,
24·8384	24·1298	0·102936	,,
25·0475	24·3774	0·102749	avec *TlCl*
24·9897	24·2956	0·102857	,,
24·8143	24·0962	0·102975	,,

La valeur moyenne de la solution d'iode déterminée en l'absence de *TlCl* est de 0·102901, en présence de *TlCl* elle est de 0·102860. On peut donc considérer ces deux valeurs comme étant pratiquement identiques.

Le calcul de l'erreur moyenne dans la détermination du titre d'iode par l'arsénite conduit au chiffre 0·08%, très rapproché de celui que donne la littérature.

Résumé.

L'auteur étudie la réduction des sels thalliques par l'arsénite de sodium, en milieux fortement acide, bicarbonaté et fortement alcalin, en vue d'une application en analyse.

Son étalon est constitué par le carbonate thalleux Tl_2CO_3, le sel thallique est préparé en oxydant par le brome en liqueur acide. Il trouve à ce propos que les sels thalliques subissent une décomposition partielle même par chauffage modéré si la solution ne renferme ni chlorures ni acide chlorhydrique. Il tient compte de ce fait dans la préparation des solutions thalliques pour l'analyse. Les expériences de l'auteur montrent que la réduction est quantitative indifféremment en milieux acide, bicarbonaté et alcalin. Le dosage du thallium par ce procédé comporte une erreur moyenne de 0·2% environ.

Pour la pratique, c'est la réduction en liqueur alcaline qui convient le mieux, à la condition que la solution thallique neutralisée soit introduite dans la solution d'arsénite alcalinisée, non pas inversement.

Je saisis cette occasion pour d'exprimer à Monsieur le professeur Dr R. Hac mes plus sincères remercîments pour l'intérêt avec lequel il a suivi l'exécution du présent travail.

Bibliographie.

[1]) A. J. Berry: *The Journal of the Chemical Society, London. 121*, 394 399, 1922.
" " " " " " " " *123*, 1109—14, 1923.

[2]) Müller: *Chemiker Zeitung, 33*, 297, 1909.

[3]) J. Proszt: *Zeitschrift für analytische Chemie 73*, 401, 1928.

[4]) R. Hac et K. Kámen: *Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie 4*. 145—154, 1932.

[5]) J. W. Mellor: *A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. V. 1924. P. 434 et 468.

[6]) Bose: *Zeitschrift für anorganische Chemie 30*, 406, 1902.

[7]) Marshall: *Chemisches Zentralblatt* 1901, I, 134.

[8]) E. W. Washburn et E. K. Strachan: *The Journal of the American Chemical Society 30*, 31, 1908.

E. W. Washburn: *The Journal of the American Chemical Society 35*, 681, 1913.

[9]) A. Thiel et E. Meyer: *Zeitschrift für analytische Chemie 55*, 177, 1916.

IIième Institut de Chimie analytique
à l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague
(Tchécoslovaquie).

LA DIPHÉNYLCARBAZIDE COMME INDICATEUR MERCUROMÉTRIQUE.

Par J. TRTÍLEK.

Les méthodes mercurométriques ont fait leur preuve dans toute une série de titrages, notamment dans le dosage volumétrique de l'ion chlore. La réaction fondamentale est·

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \rightarrow HgCl_2 \text{ (très peu dissocié)},$$

et il s'agissait surtout de trouver un indicateur suffisamment sensible vis-à-vis du premier petit excès d'ions $Hg^{\cdot\cdot}$ et déterminant soit la formation d'un précipité (trouble), soit un virage.

Le premier problème se trouve résolu dans la méthode d'Emile Votoček[1]) (vérifiée et chaudement recommandée par J. M. Kolthoff et Ada Bak)[2]) où l'indicateur est constitué par le nitroprussiate de sodium qui donne avec la première goutte d'azotate mercurique en excès un trouble blanc laiteux. Cette méthode est à la fois élégante et précise, mais ne se laisse évidemment pas appliquer au dosage du chlore dans les cas où la liqueur renferme des sels de métaux lourds précipitables par le dit nitroprussiate.

Pour qu'on pût étendre le dosage mercurométrique des halogènes même à ces cas-là, il a fallu trouver un indicateur qui fût spécifique pour les ions $Hg^{\cdot\cdot}$ sans réagir avec les autres cations dans les conditions déterminées surtout par l'acidité de la solution à titrer.

Toutes ces conditions paraissent être satisfaites par la diphénylcarbazide[3])

$$O{=}C{<}^{NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}_{NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}.$$

Elle donne avec les sels mercuriques dissociés, aux faibles concentrations, une coloration bleu violet, aux concentrations plus considérables, des précipités bleus jusqu'à violets sur la composition desquels les opinions sont partagées. Il paraît qu'il s'agit de sels complexes soit de

la diphénylcarbazide elle-même, soit — ce qui est plus vraisemblable — de son produit d'oxydation, la diphénylcarbazone

$$O=C<\begin{matrix}NH.NH.C_6H_5\\N=N.C_6H_5\end{matrix}$$

qu'on pourrait évidemment employer aussi directement.

F. Feigl[4]) étudia la réaction de la diphénylcarbazide avec le mercure et la signala, en l'absence de chromates et de molybdates, comme un réactif spécifique pour la micro-recherche de l'ion $Hg^{\cdot\cdot}$. Il faut opérer en présence d'acide azotique N 0·2, parce que dans les solutions neutres ou acidulés seulement par l'acide acétique les sels des autres métaux lourds, tels que les cuivriques, de cobalte etc., donnent des combinaisons analogues à celle du mercure. L'acidite indiquée suffit toutefois pour empêcher tout à fait leur formation ou pour les redissoudre avec facilité.

Le fait le plus important pour le titrage mercurométrique est qu'une solution alcoolique de diphénylcarbazide à 1—2% ne réagit pas dans les conditions signalées avec les solutions de chlorure mercurique. Si donc on ajoute l'azotate mercurique à titre connu à la solution du chlorure à doser, additionnée auparavant d'une solution alcoolique de diphénylcarbazide, on voit apparaître une coloration bleu violet intense qui disparaît instantanément, et cela aussi longtemps que l'ion chlore présent suffit à capter l'azotate mercurique ajouté en le transformant en chlorure mercurique très peu dissocié. La première goutte d'azotate mercurique en excès détermine une coloration rose jusqu'à violette persistante, due à la réaction de l'indicateur avec les ions $Hg^{\cdot\cdot}$. L'intensité de la dite coloration est variable suivant la vitesse plus ou moins grande avec laquelle on termine le titrage. On opère en solutions faiblement acides.

Lorsque l'acidité n'est que faible, on voit parfois apparaître vers la fin du titrage un faible trouble jaunâtre, qui paraît être dû à la séparation d'un composé additionnel du chlorure mercurique formé et de la diphénylcarbazide. Ce trouble n'entrave cependant nullement l'allure du titrage, et l'on peut d'ailleurs empêcher sa formation en augmentant l'acidité de la liqueur titrée.

Pour que l'indicateur signale exactement la fin de titrage, c'est-à-dire indique l'excès le plus faible d'ions mercuriques, il faut que sa réaction avec eux soit suffisamment sensible. Tant qu'il s'agit de solutions très peu acides, le titrage s'accomplit exactement, mais avec les solutions plus acides, le titrage est souvent entaché d'erreurs dues au fait que l'acidité augmentée rabaisse la sensibilité de la diphényl-

carbazide. F. Feigl[4]) donne pour la limite de sensibilité de la dite réaction les valeurs suivantes:

0·1 γ*) de mercure à l'acidité naturelle de l'azotate mercurique (due à l'hydrolyse)
0·2 γ de mercure à l'acidité de HNO_3 N 0·1
1·0 γ de mercure à l'acidité de HNO_3 N 0·2.
Concentration limite : 1:500.000, 1:250.000, 1:50.000.

Si donc on veut atteindre une précision suffisante, on doit veiller à ce que les solutions dans lesquelles on dose l'ion chlore ne soient pas trop acides; même en présence de métaux lourds il suffit d'aciduler par de l'acide azotique N 0·2 pour que leur réaction avec la diphénylcarbazide soit empêchée. Il importe aussi que l'azota temercurique employé ne présente qu'une acidité minimum.

Le rabaissement de la sensibilité de l'indicateur par augmentation de l'acidité de la liqueur à titrer peut présenter des difficultés surtout lors du dosage des halogénures des métaux lourds, où l'acidité déterminée par l'hydrolyse est déjà considérable. En pareil cas, on se tire d'affaire en ajoutant la quantité convenable d'acétate de sodium pur, après quoi on acidule au besoin par quelques gouttes d'acide azotique N 0·2.

En ce qui concerne les détails techniques du titrage, ils ne diffèrent nullement de ceux de la méthode d'E. Votoček. On les trouvera signalés plus bas dans les divers exemples.

L'emploi de la diphénylcarbazide comme indicateur mercurométrique me semble avantageux dans bien des cas. La pratique doit décider de sa valeur dans les cas de titrages plus compliqués. La théorie de ces titrages sera élucidée lorsqu'on aura étudié systématiquement les divers sels de diphénylcarbazide de constitution inconnue jusqu'ici, notamment en ce qui concerne leur solubilité. En collaboration avec le professeur J. V. Dubský je n'ai étudié sous ce rapport que les sels respectifs de nickel, mais nous nous proposons d'étendre cette étude à d'autres métaux et surtout de mettre à point le microtitrage dont il est question plus haut.

Partie expérimentale.

La diphénylcarbazide nécessaire a été préparée soit à partir de l'urée, soit à partir de l'uréthane.[5])[6]) Pour le titrage elle a été employée sous forme d'une solution alcoolique à 1—2%. En vase clos, cette solution se conserve longtemps.

*) $\gamma = 0{\cdot}001$ *mgr.*

Exemples de titrages mercurométriques en présence de la diphénylcarbazide comme indicateur.

Établissement du coefficient de l'azotate mercurique.

On prépare une solution sensiblement N/10 en dissolvant 16·23 *gr* de $Hg(NO_3)_2$, soit $^1/_{20}$ de mol. *gr* dans 1000 *cc* d'eau. On veille à ce que la quantité d'acide azotique employée pour supprimer le dédoublement hydrolytique soit minimum; il suffit de 1 à 2 *cc* d'acide concentré. On établit le coefficient de la liqueur par titrage habituel au chlorure de sodium $N/10$. On opère le titrage à la température ordinaire après avoir acidulé par 1—3 *cc* de HNO_3 N 0·2 pour 10 *cc* de la solution à titrer. Indicateur: 0·5 *cc* de solution alcoolique de diphénylcarbazide signalée plus haut. On verse la liqueur mercurique lentement, surtout vers la fin où commence à apparaître la coloration rose. 10 *cc* de $NaCl$ sensiblement $N/10$ (coefficient$0{\cdot}930_3$) ont consommé en moyenne 8·80 *cc* de solution mercurique, ce qui donne pour cette dernière le coefficient $f = 1{\cdot}054_2$.

Le titrage a été contrôlé par la méthode d'E. Votoček:[1])
10 *cc* de même $NaCl$ ont consommé en moyenne 8·81 *cc* de $Hg(NO_3)_2$, d'où $f = 1{\cdot}056_0$.

La proportion d'indicateur n'a généralement pas d'importance. On la règle d'après le volume de la solution à titrer, toujours de manière à obtenir un effet coloré d'intensité suffisante. Bien que la diphénylcarbazide soit peu soluble dans l'eau, elle ne se sépare pas de sa solution alcoolique lors de l'introduction dans la liqueur à titrer; il est donc possible d'opérer à froid.

Influence de l'acidité de la solution à titrer sur la sensibilité de l'indicateur.

Ainsi qu'il a déjà été dit plus haut, cette sensibilité s'abaisse avec l'acidité, car le produit qui se forme par l'action des ions $Hg^{\cdot\cdot}$ sur la diphénylcarbazide est d'autant plus soluble que la liqueur est plus acide.

Pour établir cette influence, on a titré une solution de $NaCl$ $N/10$ (coeff. 0·9303) par une solution de $Hg(NO_3)_2$ $N/10$ (coeff. $1{\cdot}621_0$). Les titrages ont été opérés en présence de quantités variables d'acide azotique et de 0·5 *cc* d'indicateur à 1 %, toutes choses égales d'ailleurs.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant, qui donne la moyenne de 3 titrages opérés de manière identique. La consommation théorique est dans tous les cas 5·74 *cc* de $Hg(NO_3)_2$.

	Mis en œuvre $N/10$ $NaCl$ f 0·930$_3$	Addition de HNO_3	Consommation $N/10$ $Hg(NO_3)_2$ f 1·621	Écart (5·74)	Note
1.	10 *cc*	0	5·75 *cc*	+ 0·01 *cc*	La formation d'un trouble perturbe la fin du titrage
2.	10 *cc*	2 *cc* 0·2 *n*	5·78 *cc*	+ 0·04 *cc*	Faible trouble à la fin du titrage
3.	10 *cc*	1 *cc* 0·2 *n*	5·78 *cc*	+ 0·04 *cc*	
4.	10 *cc*	2 *cc* 0·2 *n*	5·80 *cc*	+ 0·06 *cc*	
5.	10 *cc*	1 *cc* 1·0 *n*	5·82 *cc*	+ 0·08 *cc*	
6.	10 *cc*	3 *cc* 1·0 *n*	5·85 *cc*	+ 0·11 *cc*	Sans trouble jusqu'à
7.	10 *cc*	1 *cc* 2·0 *n*	6·00 *cc*	+ 0·26 *cc*	la coloration rose
8.	10 *cc*	3 *cc* 2·0 *n*	6·10 *cc*	+ 0·30 *cc*	

Il en ressort que la quantité maximum d'acide azotique N 0·2 employé pour l'acidulation ne doit pas dépasser 2 *cc*. Si cette condition n'est pas remplie, on voit apparaître des erreurs qui sont d'autant plus fortes que, à acidulation égale, le volume de la solution à titrer et la concentration sont plus faibles.

Si aux solutions rose violet obtenues dans les essais 6—8 on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acétate de sodium, on coupe l'acidité minérale, et la liqueur devient violette en peu de temps, ce qui montre que dans le titrage on a dépassé le point exact, c'est-à-dire que l'indicateur a été rendu trop peu sensible par l'excès d'acide azotique.

Dosage du chlore dans le chlorure de sodium.

0·5430 *gr* de chlorure de sodium pur recristallisé et séché sont dissous dans l'eau et ramenés à 100 *cc* pour obtenir une solution sensiblement $N/10$. Une série de titrages ont été faits en employant 1—3 *cc* d'acide azotique N 0·2.

10 *cc* de solution de $NaCl$ ont consommé respectivement 8·80, 8·84, 8·76 *cc* de $Hg(NO_3)_2$, en moyenne 8·80 *cc*, d'où l'on trouve une teneur de 60·74% de chlore, alors que la teneur théorique est de 60·65% de chlore. Le contrôle par dosage pondéral a révélé 60·54% de chlore.

Le titrage sans acidulation présente l'inconvénient de donner naissance, vers la fin, à un trouble blanc sale qui rend impossible l'observation du virage. Par addition de 1 à 2 *cc* de HNO_3 N 0·2 ce trouble disparaît complètement ou presque.

Les chiffres obtenus ci-dessus ne s'écartent donc pas des limites admissibles en volumétrie courante et ne diffèrent que fort peu des chiffres théoriques.

Lors du dosage pondéral de contrôle j'ai essayé de doser les traces de *Cl'* restées dans le filtrat après le chlorure d'argent par titrage au moyen de $Hg(NO_3)_2$ $N/100$. Le résultat était négatif, car les erreurs possibles atteignent ici les valeurs qui correspondent à la teneur en chlore, sans parler des difficultés que présente la neutralisation de l'acide azotique employé lors de la précipitation du chlore.

Dosage du chlore dans le chlorure de sodium en présence de sels de métaux lourds.

A une solution de *NaCl* titrée et contrôlée par dosage pondéral de *Cl* j'ai ajouté des solutions de sels de certains métaux lourds, neutres et aussi exemptes de chlore que possible.

La solution fondamentale de chlorure de sodium renfermait dans 10 *cc* 0·05430 *gr* de *NaCl* = 0·03294 *gr* de chlore, soit 60·65% de chlore. La consommation de $Hg(NO_3)_2$ théorique est de 8·79 *cc* de $Hg(NO_3)_2$.

Coefficient de la solution mercurique : $f = 1{\cdot}057_0$.

NaCl	En présence de	Consommation de $Hg(NO_3)_2$ $f = 1{\cdot}057_0$	Chlore trouvé en *gr*	Écart	Écart en *mgr* de *Cl*	Acidulation par HNO_3 N 0·2
10 *cc*	5 *cc* Cu(acét)$_2$ n/2	8·78 *cc*	$0{\cdot}0329_1$	— 0·01 *cc*	— $0{\cdot}0_3$	0·5 *cc*
10 *cc*	10 *cc* Cu(acét)$_2$ n/2	8·78 *cc*	$0{\cdot}0329_1$	— 0·01 *cc*	— $0{\cdot}0_3$	0·5—1 *cc*
10 *cc*	5 *cc* $Co(NO_3)_2$ n/10	8·86 *cc*	$0{\cdot}0332_1$	+ 0·07 *cc*	+ $0{\cdot}2_7$	1 *cc*
10 *cc*	10 *cc* $Co(NO_3)_2$ n/10	8·90 *cc*	$0{\cdot}0333_6$	+ 0·11 *cc*	+ $0{\cdot}4_2$	2 *cc*
10 *cc*	10 *cc* Pb(acét)$_2$ n/10	8·82 *cc*	$0{\cdot}0330_6$	+ 0·03 *cc*	+ $0{\cdot}1_2$	2 *cc*
10 *cc*	5 *cc* $MnSO_4$ n/10	8·80 *cc*	$0{\cdot}0329_8$	+ 0·01 *cc*	+ $0{\cdot}0_4$	1 *cc*
10 *cc*	5 *cc* $CdSO_4$ n/10	8·84 *cc*	$0{\cdot}0331_1$	+ 0·05 *cc*	+ $0{\cdot}1_7$	2 *cc*

Les chiffres figurant dans le tableau représentent la moyenne de trois titrages effectués dans des conditions identiques avec 0·5 *cc* de diphénylcarbazide à 1%.

Les exemples ci-dessus montrent que même en présence d'un excès considérable de sels de métaux lourds le titrage mercurométrique du chlore, avec la diphénylcarbazide comme indicateur, présente une précision suffisante si l'on satisfait aux conditions relatives à la sensibilité de l'indicateur.

Pour beaucoup de chlorures l'acidité due à l'hydrolyse suffit pour rendre imprécise la fin du titrage, et il arrive alors que celle-ci est dépassée de 1 à 3%. En pareil cas il faut couper cette acidité par la quantité minimum d'acétate de sodium exempt de chlore.

Dosage du chlore dans le chlorure cuivrique.

a) 0·1289 *gr* de $CuCl_2 . 2 H_2O$ (recristallisé dans l'eau et séché à l'air) dans 100 *cc* d'eau sont titrés à moyenne température. L'addition de l'indicateur produit une coloration rouge qui disparaît après addition de 3—4 *cc* de $HNO_3 N$ 0·2. Coefficient de l'azotate mercurique employé: $f = 1{\cdot}057_0$. Consommation totale 14·40 *cc*, d'où l'on trouve 0·05395 *gr*, soit 41·78% de chlore, tandis que la théorie pour $CuCl_2 . 2 H_2O$ exige 41·61%.

La différence paraît tenir à l'excès d'acide qui a rabaissé un peu la sensibilité de l'indicateur. Elle ne dépasse toutefois presque pas les limites d'erreurs pouvant être causées par les pesées et les mesures des volumes.

b) Un second essai a été effectué en opérant à une acidité plus faible: 0·9510 *gr* de $CuCl_2 . 2H_2O$ sont dissous dans 100 *cc* d'eau, ce qui répond sensiblement à une solution $N/10$. L'indicateur n'a été ajouté, par gouttes, qu'en quantité nécessaire pour faire disparaître la coloration rouge que produit la diphénylcarbazide avec le chlorure cuivrique (de 2 à 3 gouttes). 10 *cc* de solution cuivrique ont consommé (comme moyenne de 4 titrages) 10·55 *gr* de $Hg(NO_3)_2$ $N/10$ (en réalité on opérait avec une solution mercurique dont le coefficient était $f = 1{\cdot}056_1$). Cette consommation correspond à 0·03951 *gr*, soit 41·54% de chlore, la théorie en exige pour le sel $CuCl_2 . 2 H_2O$ 41·61%.

Dosage du chlore dans le chlorure de cobalt.

1·0191 *gr* de $CoCl_2 . 6 H_2O$ pur (recristallisé dans l'eau) sont dissous dans l'eau et ramenés à 100 *cc*. La solution à titrer (10 *cc*) n'a été acidulée que par quelques gouttes d'acide azotique N 0·2, juste la quantité nécessaire pour faire disparaître la coloration brunâtre que donne la diphénylcarbazide avec le chlorure de cobalt. Le coefficient du sel mercurique était $f = 1{\cdot}056_1$. 10 *cc* de solution de sel de cobalt ont consommé (moyenne de 3 titrages) 8·15 *cc* de $Hg(NO_3)_2$ $N/10$, ce qui correspond à 0·03052 *gr*, soit 29·94% de chlore. La teneur calculée pour $CoCl_2 . 6 H_2O$ est de 29·80%.

La précision du titrage dépend ici encore du degré d'acidité de la solution à titrer; les valeurs trouvées dépassent ordinairement un peu celles qu'on calcule.

En terminant, qu'il me soit permis d'exprimer ici mes remerciements très sincères à M. le professeur J. V. Dubský, dont l'amabilité m'a rendu possible l'exécution du présent travail à son Institut.

Institut de Chimie analytique
de la Faculté des Sciences à l'Université Masaryk
Brno (Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) E. Votoček *Chem. Ztg.* 1918, *24*, 257, 271, 317.
[2]) J. M. Kolthoff, Ada Bak, Ch. Weekblad, 1922 *19*, 14.
[3]) Cazeneuve *C. R.* 1900, *131*, 346, *Ch. Z.* 1900, III, 645.
[4]) F. Feigl: *Qualit. Anal. mit Hilfe von Tüpfelr.*, p. 131, 132.
[5]) Pinner *B.* 20, 2358, 3372.

SUR LA FORMATION DES SELS D'AMIDOXIMES. I. AMIDOXIME HIPPURIQUE

par J. V. DUBSKÝ et J. TRTÍLEK.

Nous avons préparé l'amidoxime hippurique en faisant agir l'hydroxylamine sur le nitrile hippurique suivant le schéma

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CN + H_2NOH \rightarrow C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

La réaction signalée, connue pour maints autres nitriles, conduit régulièrement à l'amidoxime correspondante.

Ajoutons qu'il nous a été impossible jusqu'à présent d'obtenir l'amidoxime hippurique à l'état pur, nos produits étaient constamment souillés d'un peu de chlore. Ils fondaient aux environs de 120°.

L'amidoxime hippurique est très soluble dans l'alcool et l'eau chaude; ses solutions aqueuses se décomposent par ébullition. Avec le chlorure ferrique elles donnent une coloration rouge violet, avec l'acétate de cuivre un précipité vert brunâtre.

Ainsi que le montre l'équation de sa formation, l'amidoxime peut figurer dans ses solutions en deux formes tautomères:

$$\text{I. } C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NOH\end{matrix} \qquad \text{II. } C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH.OH\end{matrix}$$

Conformément à cela, nous nous figurons la constitution de ses sels de deux manières. Ainsi le sel cuivrique, dans lequel 1 atome de cuivre revient à 1 molécule d'amidoxime et qui, après la dessiccation habituelle à l'air, renferme deux molécules d'eau, pourrait s'écrire:

$$\text{I. } C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N{-}O\diagup\end{matrix}Cu{-}OH.H_2O$$

$$\text{II. } C_6H_5.CO{:}NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown NHO\diagup\end{matrix}Cu.2\,H_2O$$

Si, enfin, on admettait la possibilité que l'hydrogène imino de la chaîne est doué de réactivité, on pourrait prendre en considération la naissance d'un noyau à 5 chaînons ultérieur:

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CO.N\text{—}CH_2\text{—}C\text{—}NH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad Cu\text{———}N{=}O \end{array} .2\,H_2O$$

Le comportement différent de l'eau (l'une des molécules se perd aisément au-dessous de 100°, tandis que l'autre se trouve attachée beaucoup plus solidement), ainsi que la formation du corps en milieu faiblement alcalin nous font préférer la première conception comme étant la plus vraisemblable.

Parmi les diverses réactions de l'amidoxime hippurique ce sont celles avec les sels de nickel qui attiraient principalement notre attention. Si l'on mélange une solution alcoolique d'amidoxime avec une solution de sel de nickel, on n'observe aucune réaction; si toutefois on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, la liqueur sépare un précipité vert ou acquiert seulement une teinte plus foncée, suivant la concentration de la solution. Après un temps prolongé, parfois seulement au bout de quelques jours, la couleur verte de la liqueur vire d'abord en brun foncé, puis en rouge violet intense, et à la surface on voit se former de fines croûtes d'un produit de belle couleur rouge violet.

La réaction peut être accélérée de sorte qu'elle s'accomplit en quelques minutes, si à une solution faiblement ammoniacale d'amidoxime et de sel de nickel on ajoute une goutte d'eau oxygénée à 3%. En chauffant avec précaution on obtient immédiatement une coloration violette, à une concentration un peu considérable on voit se séparer un corps rouge violet parfois jusqu'à violet foncé, différant suivant les conditions réactionnelles. Les nuances foncées s'observent lorsque l'eau oxygénée est en excès et paraissent être dues à l'oxyde de nickel provenant de l'excès de sel de nickel.

Il s'agit donc de processus d'oxydation dans lesquels il y a deux possibilités: l'oxydation porte soit sur le nickel, soit même sur la matière organique. La coloration caractéristique rouge violet, anormale pour les sels de nickel, montre qu'il s'agit de la première possibilité qui aurait son analogie dans le sel nickélique de la benzamidoxime décrite par J. V Dubský et M. Kuraš, de composition

$$\left[C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO \diagdown \\ \diagdown NH_2 \diagup\end{matrix}\right]_3Ni\,.$$

F. Feigl explique une réaction d'oxydation semblable pour le sel de nickel de la méthylglyoxime par la formation d'un dérivé à nickel tétravalent.

Malgré toutes les difficultés que présentait la préparation du composé nickelé de la hippuramidoxime, nous avons réussi à l'obtenir à l'état

pur sous forme pulvérulente. Il est insoluble dans l'eau froide; dans l'eau chaude et dans les acides, il se décompose rapidement avec dégagement de bulles de gaz; la couleur rouge violet change en violette et grise.

Le composé renferme pour 1 atome de nickel six atomes d'azote, ce qui correspond à 2 mol. d'amidoxime hippurique. Pour expliquer sa formation par oxydation et maintenir l'analogie avec le sel nickélique de benzamidoxime signalé plus haut (auquel il ressemble beaucoup), nous lui donnons provisoirement la formule suivante:

$$\left[C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}<NO\\<NH_2\end{matrix}>\right]_2Ni—OH.$$

La formation du sel basique se laisse alors expliquer en admettant qu'il se forme d'abord un dérivé analogue à celui obtenu avec la benzamidoxime, mais qui par suite de son poids moléculaire considérable (sous l'action du milieu faiblement alcalin au sein duquel il se forme à chaud), détache hydrolytiquement la troisième molécule d'amidoxime suivant le schéma:

$$\left[C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}<NO\\<NH_2\end{matrix}>\right]_2Ni\begin{matrix}OH\,H\\<ON\\<NH_2\end{matrix}>C.CH_2.NH.CO.C_6H_5\,.$$

C'est ainsi qu'on peut également expliquer le fait que la réaction fournit une série de produits qui ne diffèrent entre eux que par les nuances du violet. Leur composition oscille entre celle de Ni (hippuramidoxime)$_2$ et de Ni (hippuramidoxime)$_3$. Dans le cas le plus simple on peut les considérer comme des mélanges formés par la décomposition mentionnée plus haut.

Amidoxime hippurique.

Le nitrile hippurique nécessaire a été préparé suivant A. Klages et O. Haack[1]) en faisant agir le sulfate d'aminoacétonitrile sur le chlorure de benzoyle.

Dans les premiers essais d'oximation nous avons essayé d'opérer en milieu aqueux. Le nitrile hippurique, dissous dans l'eau chaude (3·2 $gr = {}^2/_{100}$ de mol. gr) a été chauffé au bain-marie avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (1·4 $gr = {}^2/_{100}$ de mol. gr) neutralisée par une solution aqueuse chaude d'acétate de sodium (2·7 gr de $CH_3.COONa.3\,H_2O = {}^2/_{100}$ de mol. gr).

[1]) *B.* 1903, *36*, 1646.

Après évaporation au bain-marie, la liqueur a séparé des gouttes huileuses brun vert qui se sont prises partiellement en matière cristallisée, souillée il est vrai de chlore, mais dont les propriétés montraient la présence de l'amidoxime. Elle donnait avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense, avec l'acétate de cuivre un précipité brun vert.

On obtient des résultats bien meilleurs si l'on effectue l'oximation du nitrile hippurique en milieu alcoolique. De cette manière le danger d'une saponification partielle du nitrile mis en œuvre se trouve écarté.

2·8 *gr* de chlorhydrate d'hydroxylamine ($^4/_{100}$ de mol. *gr*) ont été dissous dans l'alcool à 96%, puis additionnés d'une solution alcoolique de 1·6 *gr* environ de *NaOH* à chaud, en agitant constamment. Vers la fin, on ajoutait l'alcali par gouttes pour obtenir une solution sensiblement neutre.

On a écarté par filtration le chlorure de sodium, après quoi le filtrat a été ajouté à une solution alcoolique chaude de 6·4 *gr* ($^4/_{100}$ de mol. *gr*) de nitrile hippurique. Le tout a été maintenu pendant 5—6 heures entre 60 et 70° au bain-marie, l'alcool a été chassé partiellement et le résidu a été abandonné à la cristallisation lente.

Le produit est à l'état d'une masse cristallisée blanche, aisément soluble dans l'alcool et l'eau chaude. Il renferme comme impureté un peu de chlore, il fond à 118°. Le rendement est faible. La recristallisation dans l'alcool ne conduit pas au produit pur, car les impuretés et le produit ne diffèrent pas suffisamment par leur solubilité; d'autre part, la recristallisation dans l'eau comporte le danger d'une décomposition.

Les produits ainsi partiellement purifiés fondaient entre 123 et 126°.

L'azote a été dosé dans un produit recristallisé dans l'alcool. La teneur en azote a été trouvée 19·45%, alors que celle calculée pour l'amidoxime hippurique

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{cases}NOH\\NH_2\end{cases} \quad (193)$$

est de 21·70%. L'écart est dû aux impuretés, notamment au chlore.

Pour nos essais nous n'avions d'ailleurs point besoin d'un produit tout à fait pur.

Sel de cuivre de l'amidoxime hippurique.

Nous l'avons isolé principalement pour nous assurer de la composition de l'amidoxime employée.

1·92 *gr* d'amidoxime ($^1/_{100}$ de mol. *gr*) dissous dans l'eau chaude ont été mélangés avec un excès d'acétate de cuivre en solution aqueuse

chaude. Il se produisait un précipité volumineux brun vert dont la formation a été favorisée par chauffage au bain-marie et par addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Il a été essoré, lavé soigneusement à l'eau chaude, puis séché à l'air.

Après dessiccation, le produit est gris vert, pulvérulent. Il se dissout facilement dans les acides avec décomposition, pas du tout dans l'eau. Sous l'action de la chaleur il ne fond pas, mais noircit et se combure. Il ne renferme pas de chlore.

Analyse:

Substance: 0·1093 *gr*, perte au-dessous de 100° 0·0073 *gr*.. 6·68 % d'eau; 0·1093 *gr*, *CuO* 0·0302 *gr*. . . . . *Cu* 22·07 % (p. m. 288); 0·00850 *gr*, *N* 1·068 *cc* (741 *mm*, 22°) *N* 14·20 % (p. m. 98·57).

$$Cu : N = 1 : 2{\cdot}91$$

ce qui est d'accord avec la composition de

$$[C_6H_5.CO.NH.CH_2.C(NH_2)=NO]Cu.2\,H_2O \text{ (p. m.} = 291{\cdot}6).$$

Calculé *Cu* 21·82 %, *N* 14·43 %, H_2O 12·38 %.
Trouvé *Cu* 22·07 %, *N* 14·20 %, H_2O 6·68 %.

Vu que le corps prend naissance en milieu faiblement alcalin et que la dessiccation au-dessous de 100° ne révèle que la moitié de l'eau présente, nous admettons la formation du composé basique suivant:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.C\begin{matrix}\diagup N-O \diagdown \\ \diagdown NH_2\end{matrix}Cu—OH.H_2O.$$

Réaction de l'amidoxime hippurique avec le nickel.

Si une solution d'amidoxime hippurique dans l'eau chaude est mélangée avec une solution de chlorure de nickel, on n'observe soit aucun changement, soit la formation d'un faible trouble due à la séparation de l'amidoxime. Si on ajoute une goutte d'ammoniaque, on voit se former un précipité vert (d'hydroxyde de nickel à ce qu'il paraît) qui se dépose au fond du vase en laissant surnager une liqueur verdâtre. Au cours de quelques jours, cette liqueur brunit lentement, devient plus foncée et, au bout de huit jours environ, elle commence à séparer, tant à la surface du liquide qu'à celle du précipité, un enduit rouge violet de produit insoluble dans l'eau qui naturellement ne se laisse pas isoler ainsi.

Une réaction analogue s'accomplit avec bien plus de netteté si l'on opère avec des solutions alcooliques soit des deux composants, soit au

moins de l'amidoxime. Le dit produit rouge violet se dissout en effet dans l'alcool avec une coloration rouge violet intense qui décèle sa formation même en proportion peu considérable.

La réaction en question s'effectue en quelques minutes si l'on ajoute au liquide réactionnel une goutte d'eau oxygénée à 3% et qu'on chauffe. Comme composant de nickel l'hydroxyde de nickel fraîchement préparé se prête le mieux.

La préparation à l'état pur du produit de ces réactions présente des difficultés notables, car les produits obtenus sont souillés soit de chlorure de nickel, soit d'amidoxime libre, et ne peuvent être purifiés par les procédés courants.

Une série d'essais faits en vue d'élaborer la meilleure méthode pour préparer le sel de nickel de l'amidoxime hippurique nous a montré que le produit le plus pur prend naissance dans les conditions que voici:

$^1/_{100}$ de mol. *gr* (1·93 *gr*) d'amidoxime, dissous à chaud dans l'alcool, a été mélangé avec $^1/_{300}$ de mol. *gr* de chlorure de nickel en solution normale modérément chauffée (0·79 *gr* de $NiCl_2 . 6\ H_2O$ dans 3 *cc* environ d'eau). On a ajouté quelques gouttes d'eau oxygénée à 3%, puis de l'ammoniaque jusqu'à odeur nette. Lors de l'addition de l'ammoniaque la liqueur devint foncée et vira en rouge violet intense. Chauffée au bain-marie en agitant sans cesse elle déposa un produit pulvérulent rouge violet (presque pourpre) qu'on essore et sèche à l'air.

Le rendement était médiocre, le produit était souillé de chlore.

Les analyses ont donné le résultat suivant: 11·34% de nickel (p. m. 517), 19·26% d'azote (p. m. 73·04), 2·15% d'eau. A 1 atome de nickel correspondent donc 7·08 atomes d'azote, ce qui montre que le produit n'est pas encore un corps défini.

L'essai qu'on vient de décrire a été répété avec la seule différence que le produit a été lavé à l'eau chaude (50—60°) jusqu'à plus de chlore. Par son aspect le produit ne différait pas du précédent.

Analyse:

Substance:

8·10 *mgr*, *Ni* (par dosage microéléctrolytique[1]) 1·02 *mgr* ... *Ni* 12·60%, p. m. 465;

14·81 *mgr*, *NiO* (par combustion) 2·38 *mgr* ... *Ni* 12·63%, p. m. 464;

6·11 *mgr*, *N* 0·990 *cc* (747 *mm*, 20°) ... *N* 18·55%, p. m. 75·5.

$$Ni : N = 1 : 6{\cdot}11,$$

[1]) A. Okáč: *Zeitschr. f. anal. Chem.* 1932, *88*, 189.

ce qui est conforme à la composition d'un corps que l'on peut se figurer, pour les raisons signalées dans la partie théorique de cette communication, comme étant

$$\left[C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C\begin{matrix} NO \\ NH_2 \end{matrix}\right]_2 Ni(OH) \quad \text{(p. m. 459·7).}$$

Trouvé: Ni 12·63%, N 18·55%.
Calculé: Ni 12·76%, N 18·27%.

Dans le sens des vues de F. Feigl sur la constitution du produit d'oxydation de la diméthylglyoxime avec le nickel on pourrait d'ailleurs formuler le corps de la manière suivante:

$$\left[C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . C\begin{matrix} NO \\ NH_2 \end{matrix}\right]_2 Ni{=}O.$$

Il est facilement soluble dans les acides en se décomposant avec dégagement de gaz. Une décomposition analogue a lieu lors de l'ébullition avec l'eau. La substance rouge violet n'entre pas, il est vrai, en solution, mais perd sa couleur en donnant une poudre grise, à ce qu'il paraît par suite d'une décomposition et d'une réduction ultérieures. Le produit formé renferme 11·66% d'azote (p. m. 119), 23·30% de nickel (p. m. 252), soit 2·11 d'atomes d'azote pour 1 atome de nickel.

La constitution du corps reste encore obscure, mais il est évident que l'étude de ses produits de décomposition peut apporter la lumière dans les réactions ayant lieu dans l'oxydation en question.

Institut de Chimie analytique à la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk à Brno (Tchécoslovaquie).

PSEUDO BASES AND COMPOUNDS WITH REACTIVE GROUPS. CONDUCTIVITY CHANGES IN SYSTEMS OF CRYSTAL VIOLET BASE AND CARBOXYLIC ACIDS

by MARIUS REBEK and GEORGE MANDRINO.

Two years ago one of us[1]) published a paper concerning combinations of negative und positive dyestuff radicles. The formation of the dyestuff has been ascertained by measuring the increase of the conductivity with time. We could establish, that some systems reacted instantaneously whereas others needed many hours for reaching the maximum of conductivity.

We believed, that such rearrangements of a pseudo-base into a real base (or a pseudo-acid into a real acid) — which can be easily controlled by measuring the conductance — would be a very convenient means for expressing numerically some differences between the transposing compounds which are given by their constitution — especially position isomerism. We hoped that we would ultimately be able to classify various nitrodiphenylamines as to their power of changing a certain quantity of a pseudobase into a real base.

Before we began with this task, we tried the method on substances, whose properties had already been studied and classified from other points of view. Certain carboxylic acids were first investigated.

The first aim was to obtain absolutely reproducible results: systems of a certain pseudo-base and an acid in pure acetone had to show the same conductivities after the same time.

In this line we experienced considerable difficulties.

As pseudo-base we used the base of crystal violet. In despite of great efforts in purifying it the obtained material showed different effects: the velocity of rearrangement varied in systems combined of crystal violet base from different purifications and an acid, even if the other conditions of the experiment were as constant as possible.

We used 1/200 *n* solutions in pure acetone. Since the conductivity of various samples of pure acetone was not always the same, we

[1]) M. Rebek, *Collection* 1931, *3*, 155.

subtracted it from the total conductivity of the systems. The limits of the conductance of acetone used in our experiments were $3 \cdot 10^{-7}$ — $6 \cdot 10^{-7}$ rec. ohms. The various solutions of crystal violet base (1/200 *n*) showed conductances from $1{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$ to $5{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$ rec. ohms.

Immediately after solution the conductance was a little lower. After several hours a maximum was reached:

1/200 *n* acetonic solution of crystal violet base.

Temp. 25° C.

10 min. after solution	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$ rec. ohms
48 hours after solution	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$,, ,,

But if the solutions were kept for some time in well closed conductivity vessels, and the conductance then measured, considerably higher values were obtained:

	I.	II.
10 min. after solution	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-7}$
after 35 hours	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	—
after 40 ,,	—	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$

I and II are 1/200 *n* solutions of crystal violet base from two different purifications.

These higher values obtained in closed conductivity vessels are most probably caused by the formation of salt from the pseudo-base and the carbon dioxide of the air in the space above the solution. The following estimate shows the possible extent of salt formation: the volume of the vessel is about 100 *ccs*, the quantity of carbonic acid in this volume about 0·8 *mg*. 10 *ccs* of a 1/200 *n* solution of the pseudo-base contain 19·4 *mg* of base equivalent to 2·2 *mg* of CO_2. The consumption of the whole of the CO_2 in the vessel would correspond to a salt formation of 36%. The high conductance values obtained under such conditions are then quite understandable.

These "spontaneous" increases of conductivity of course superpose themselves to those, which are caused by the investigated substances. However, as the conditions do not vary in this respect, we believe that the various substances causing the rearrangement of the pseudo-base could be well compared on the basis of the conductivity increase without eliminating the increase, nearly equal in all experiments, caused by the amount of carbonic acid.

Larger volumes of base solutions conserved in well closed flasks and filling them nearly completely proved to be stable enough as regards the conductance.

Now we tried to obtain an idea of the conductivity of the system crystal violet base + benzoic acid. All solutions were 1/200 n; the solvent was acetone.

Pseudo-base portions from *one* solution of pure base, 5 *ccm* for each system.

Benzoic acid from *different* solutions, 5 *ccm* for each system.

The given amounts of basic and acid solutions were mixed in the conductivity vessels and the conductivity measured from time to time. (Table I). The curves are but little different (Fig. I):

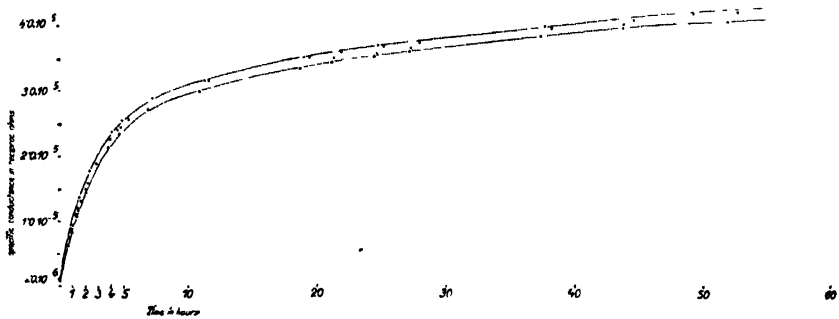


Fig. I.

Curve △ 1/200 n crystal violet base $2 \cdot 0.10^{-7}$ with 1/200 n benzoic acid $3 \cdot 7.10^{-7}$
× „ „ „ „ 1/200 n „ „ $3 \cdot 7.10^{-7}$
+ „ „ „ „ 1/200 n „ „ $4 \cdot 1.10^{-7}$
○ „ „ „ „ 1/200 n „ „ $5 \cdot 0.10^{-7}$

Pseudo-base from *different* soutions of the same sample.

Benzoic acid portions from *one* solution of pure acid.

The same amounts (5 *ccm*) of basic and acid components were mixed under the same conditions as in the former experiment. The values of the conductivity after certain times are shown in table II. Comparing the curves considerable differences can be observed (Fig. II).

The different base solutions, characterised by various conductivities, are rearranged with different velocities by the same solution of benzoic acid. After 40 hours the values of the conductivity were:

From the base with spec. cond.:	$3 \cdot 4 \,.\, 10^{-7}$	$3 \cdot 37 \,.\, 10^{-5}$ rec. ohms
„ „ „ „ „ „	$2 \cdot 5 \,.\, 10^{-7}$	$3 \cdot 76 \,.\, 10^{-5}$ „ „
„ „ „ „ „ „	$5 \cdot 2 \,.\, 10^{-7}$	$4 \cdot 00 \,.\, 10^{-5}$ „ „
„ „ „ „ „ „	$17 \cdot 3 \,.\, 10^{-7}$	$4 \cdot 39 \,.\, 10^{-5}$ „ „

The reason of such behaviour is not clear. The above mentioned values seem to suggest (the values of the second line are contradictory to it), that base solutions of higher conductance would be able to rearrange quicker than those of a lower one. As the higher conductance of the base solutions is most probably caused by the presence of a larger amount of carbonate it would mean that the reaction of rearrangement is catalysed by the cation of crystal violet. Experiments performed on base solutions with intentionally increased conductance

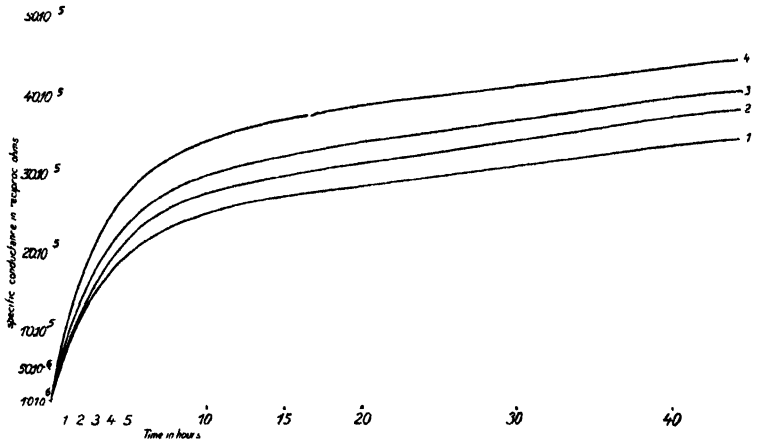


Fig. II.

Curve 1. 1/200 n crystal violet, base $3 \cdot 4.10^{-7}$ with 1/200 n benzoic acid $1 \cdot 8.10^{-7}$
2. 1/200 n „ „ „ $2 \cdot 5.10^{-7}$ „ „ „ „ „
3. 1/200 n „ „ „ $5 \cdot 2.10^{-7}$ „ „ „ „ „
4. 1/200 n „ „ „ $1 \cdot 7.10^{-7}$ „ „ „ „ „

(by absorption of CO_2) showed that this explanation cannot be true.

1/200 n base solution (spec. cond. $3 \cdot 7.10^{-7}$ rec. ohms) was saturated with CO_2 from magnesium carbonate. The solution, first slightly coloured, deepened in colour during the process till after 8 hours it showed a strong violet tinge: conductance $7 \cdot 43.10^{-6}$. After having stood in the conductivity vessel at 25° for 46 hours a maximum of $9 \cdot 32.10^{-6}$ was reached.

Base solution so prepared was compared with pure base solution regarding its power of being rearranged by the same quantity of benzoic acid (Table III). As the following fig. III shows, the difference between the two courses of reaction is not considerable:

We concluded, that presence of CO_2 (i. e. carbonate of the base of crystal violet) does not influence essentially the course of the reaction.

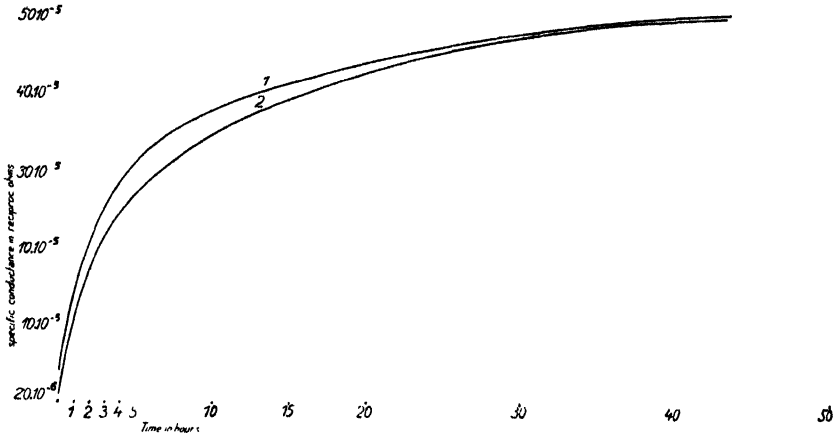


Fig. III.

Curve 1. 1/200 n crystal violet base with CO_2 + 1/200 n benzoic acid
2. 1/200 n crystal violet base without CO_2 + 1/200 n benzoic acid

For the time being we had to give up the hope of obtaining absolutely reproducible results. Systems set up of components from the same solution portions showed identical courses of reaction (Table IV, fig. IV):

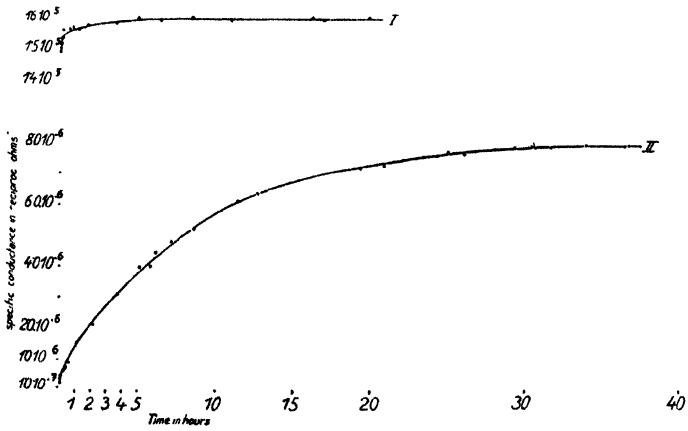


Fig. IV.

Curve I (+, *) 1/200 n crystal violet base with 1/200 n maleic acid
II (+, *) 1/200 n crystal violet base with 1/200 n acetic acid

As a first application of the method we examined the simple fatty acids with even numbers of C up to C_{18}, the saturated di-carboxylic

*) the first three figures on the left should read, from above: $1{\cdot}6 \,.\, 10^{-4}$, $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$, $1{\cdot}4 \,.\, 10^{-4}$.

acids up to C_5, and also fumaric and maleic acid as to their power of transposing the pseudo-base of crystal violet into real base. Com-

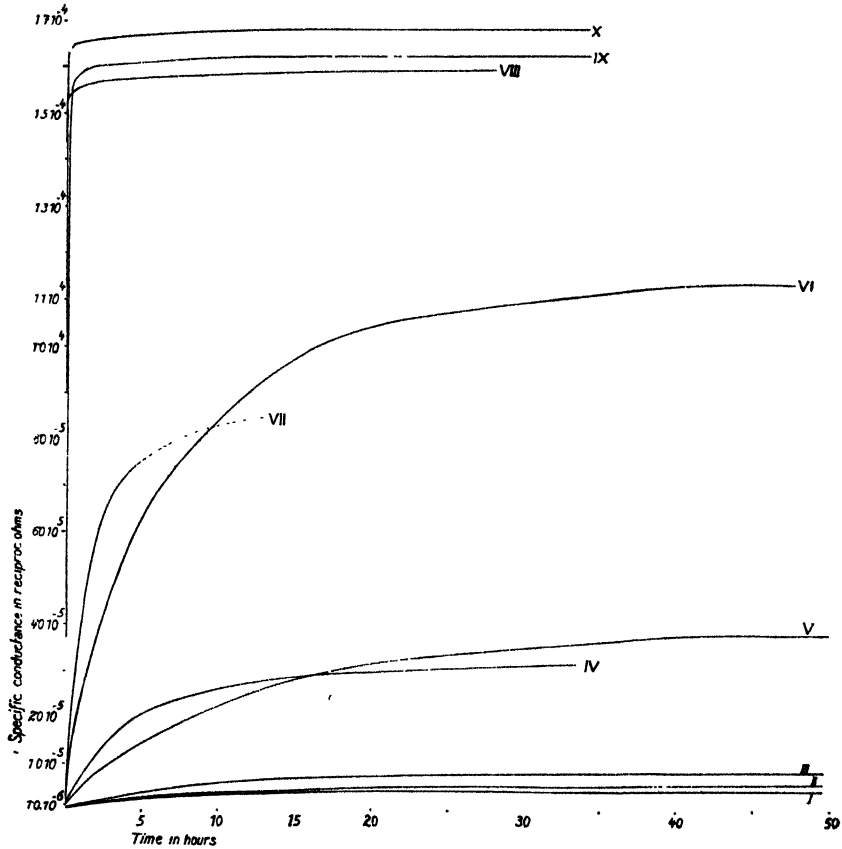


Fig. V.

Curve I—III. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Fatty acids
IV. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Benzoic acid
V. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Glutaric acid
VII. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Fumaric acid
VI. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Succinic acid
VIII. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Maleic acid
IX. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Malonic acid
X. 1/200 n Crystal violet base + 1/200 n Oxalic acid.

paring the steepness of the curves in fig. V (table V) with the well known dissociation constants of the acids we did not find perfect parallelism:

Classified by the steepness of the conductivity curve:		increasing values of K at $t = 25^0$:	
oxalic	acid	oxalic acid	$3{\cdot}5 \,.10^{-2}$
malonic	,,	maleic ,,	$1{\cdot}3 \,.10^{-2}$
maleic	,,	malonic ,,	$0{\cdot}16.10^{-2}$
fumaric	,,	fumaric ,,	$0{\cdot}1 \,.10^{-2}$
succinic	,,	benzoic ,,	$6{\cdot}7 \,.10^{-5}$
benzoic	,,	succinic ,,	$6.6 \,.10^{-5}$
glutaric	,,	glutaric ,,	$4{\cdot}7 \,.10^{-5}$
acetic	,,	acetic ,,	$1{\cdot}8 \,.10^{-5}$

Fig. V shows the discrepancy still better, if we consider the quantitative side of the matter: in spite of nearly the same values of K the curves of benzoic acid and succinic acid are very divergent. Malonic acid and fumaric acid differ little as regards their K, but very much in their power of transposing the pseudo-base into real base.

This lack of parallelism with the course of K is not very surprising. The dissociation constants are calculated on the basis of the conductivity of water solutions, whereas here acetonic solutions are used. As a general characteristic of acids the dissociation constant has lost much of its importance especially in view of the work of A. Hantzsch.[2])

We must still remark that the di-carboxylic acids were used in half molecular solutions. How the second carboxyl group functions can be established only by further experiments with molecular quantities of the acids and their acid esters.

A comparison of the carboxylic acids with the acid nitroderivatives regarding the transforming power shows, that even oxalic acid does not reach the efficiency of hexanitro-diphenylamine: for the system hexanitro-diphenylamine + crystal violet base gives instantaneously a maximum of conductivity.

Where considerable differences exist between the transforming powers, this method of comparing substances by such conductivity curves is satisfactory. A greater degree of exactness could be reached, if true reaction curves could be plotted. These conductivity curves are directed by the quantity of the salt formed and by the conductance of this salt in relation to the dilution. Therefore a conductance-dilution curve should be subjoined to every such conductivity curve

[2]) A. Hantzsch, Theorie der ionogenen Bindung als Grundlage der Ionentheorie, Verlag Chemie 1923.

of reacting systems in order to read off the salt concentrations from the measured conductivity. From curves plotting the salt concentrations and time as coordinates, substances may be classified in correct order even if only small differences exist in their powers of causing transposition.

By such considerations the method would be, of course, considerably complicated.

Experimental part.

As solvent acetone was used. We purified it until the conductance was about $3—5 . 10^{-7}$. To go farther is not very advisable as such highly purified solvents are not stable enough to ensure a series of experiments being performed under the same conditions. We prepared a large quantity of it in order to carry out as many experiments as possible with the solvent from one preparation.

We shook 3 *l* of acetone with 300 *ccs* of a concentrated caustic potash solution thus removing the alcohol and acids. After filtration we added potassium permanganate until the colour of it did not disappear even after prolonged shaking. Then we distilled.

The fraction distilling at 55° was repeatedly dried over and distilled from $CaCl_2$.

Conductance:

Portion	I. $3{\cdot}5 . 10^{-7}$
,,	II. $4{\cdot}0 . 10^{-7}$
,,	III. $4{\cdot}4 . 10^{-7}$
,,	IV. $4{\cdot}9 . 10^{-7}$

Acetone, thus prepared, kept in well closed flasks and protected from light, is quite stable regarding its conductivity. Frequent opening of the flask and exposure to light seem to increase the conductance since we noticed a rise of it by $1—2 . 10^{-7}$.

The base was prepared from Michler's ketone and dimethylaniline by means of phosphorus oxychloride, and purified by repeated crystallisation from acetone and gasoline. A preliminary check on the purity was taken by measuring the melting point which rose during the operation from 180° to 216°. The colour of the substance was white, but when exposed to the air for a short time it turned slightly blue. We conserved it, therefore, in sealed glass vessels. Crystallisation from alcohol gave a pure white substance, but lowered the melting point — most probably because of a partial etherification.

The acids were crystallized repeatedly from water or organic solvents up to constant weight and dried in vacuo at 60°. The fatty acids with even numbers of C-atoms were distilled in vacuo until a fraction distilled at constant temperature. The higher members of the series had to be dissolved in water and alcohol after the last distillation.

In measuring the increase of conductivity of the separate systems we proceeded as follows:

The solutions were 1/200 n. 5 *ccs* of the base solution were mixed with 5 *ccs* of the acid solution in the conductivity vessel. This was well closed and kept at 25°. From time to time the conductance was measured.

The curves generally took their course without cutting one another. We noticed an exception with the system fumaric acid + base. After a certain time its curve cut across the curve of the system succinic acid + base. This could be easily explained: during the reaction the fumarate of the base precipitated, and so lowered the conductivity of the system by gradually diluting the solution.

The curves of the systems with the fatty acids from C_4 up to C_{18} are between I and II (Fig. V) whereby I signifies the system with stearic acid and II the system with butyric acid.

We investigated the whole series of the mentioned fatty acids several times, and established that the conductivity curves lay lower and lower on the graphs with increasing purity of the acids. The order of the curves was normal: the higher the molecular weight the lower the curve. Here we do not give the values for each curve and each experiment, for we believe that errors are very probable because of the generally low conductance of systems combined from crystal violet base and these acids. The differences between the separate acids are too small. We only quote the conductivities of the 1/200 n solutions of the acids in acetone and those reached by the systems after 1800 minutes:

Acid	Conductivity of the acid 1/200 n in acetone	Conductivity of the systems with crystal violet base after 1800 min.
Acetic	$1{\cdot}7 . 10^{-7}$	$7{\cdot}80 . 10^{-6}$
Butyric	$5{\cdot}3 . 10^{-7}$	$5{\cdot}21 . 10^{-6}$
Caproic	$2{\cdot}9 . 10^{-7}$	$4{\cdot}96 . 10^{-6}$
Caprylic	$5{\cdot}9 . 10^{-7}$	$4{\cdot}80 . 10^{-6}$
Capric	$3{\cdot}6 . 10^{-7}$	$4{\cdot}53 . 10^{-6}$
Lauric	$5{\cdot}2 . 10^{-7}$	$4{\cdot}53 . 10^{-6}$

Acid	Conductivity of the acid 1/200 n in acetone	Conductivity of the system-s with crystal violet base after 1800 min.
Myristic	$2{\cdot}1.10^{-7}$	$4{\cdot}46.10^{-6}$
Palmitic	$2{\cdot}2.10^{-7}$	$4{\cdot}04.10^{-6}$
Stearic	$2{\cdot}9.10^{-7}$	$4{\cdot}00.10^{-6}$

Table I.

System: crystal violet base from *one* solution with benzoic acid from *different* solutions.

Temperature: 25°, conductivity of the acetone: $6{\cdot}7.10^{-7}$, conductivity of the crystal violet base 1/200 n: $2{\cdot}0.10^{-7}$.

Conductivity of benzoic acid 1/200 n in system:

	A $3{\cdot}7.10^{-7}$	*B* $3{\cdot}7.10^{-7}$	*C* $4{\cdot}1.10^{-7}$	*D* $5{\cdot}0.10^{-7}$
Cpacity of athe vessels	0·2630	0·1928	0·2303	0·2435

A		*B*		*C*		*D*	
Time in minutes	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$
1	0·09	2	0·09	1	0·07	2	0·14
37	0·61	46	0·75	53	0·89	10	0·30
55	0·83	64	0·94	71	1·11	85	1·20
78	1·07	87	1·18	93	1·38	98	1·32
121	1·47	132	1·59	141	1·78	120	1·51
227	2·13	236	2·25	243	2·37	169	1·89
278	2·34	287	2·44	294	2·56	270	2·41
415	2·72	426	2·76	435	2·89	321	2·57
652	2·98	661	3·06	668	3·16	464	2·87
1121	3·35	1131	3·41	1138	3·51	695	3·16
1265	3·44	1277	3·50	1286	3·59	1165	3·52
1466	3·53	1474	3·58	1481	3·69	1315	3·59
1629	3·62	1637	3·65	1645	3·76	1508	3·69
2237	3·84	2247	3·90	2256	3·99	1673	3·76
2621	3·97	2632	4·03	2640	4·14	2285	3·98
2902	4·04	2912	4·11	2920	4·21	2668	4·10
3112	4·09	3122	4·14	3130	4·27	2948	4·20
4107	4·30	4117	4·31	4125	4·49	3158	4·22
4402	4·30	4412	4·34	4420	4·51	4153	4·43
						4448	4·46

Points marked on fig. I: for *A* △, *B* ×, *C* +, *D* ○.

Table II.

Systems: Crystal violet base from *different* solutions with benzoic acid from *one* solution.*)

Temperature: 25°, conductivity of the acetone: $5{\cdot}2.10^{-7}$, conductivity of benzoic acid 1/200 n: $1{\cdot}8.10^{-7}$

Conductivity of the crystal violet base 1/200 n in the system:

	A $3{\cdot}4.10^{-7}$	*B* $2{\cdot}5.10^{-7}$	*C* $5{\cdot}2.10^{-7}$	*D* $1{\cdot}7.10^{-6}$
Capacity of the vessels	0·2435	0·1928	0·2770	0·2303

A		*B*		*C*		*D*	
Time in minutes	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$	Time min.	Conduct. $\times 10^5$
1	0·09	1	0·06	1	0·06	1	0·14
2	0·10	4	0·11	9	0·23	5	0·23
12	0·24	33	0·49	57	0·84	54	1·02
70	0·82	85	1·03	113	1·41	86	1·46
91	1·01	186	1·78	210	2·15	222	2·64
108	1·17	406	2·49	433	2·76	344	3·05
241	1·88	950	3·01	977	3·22	615	3·55
282	2·07	1185	3·18	1509	3·63	717	3·57
505	2·37	1574	3·36	1600	3·64	1261	3·94
733	2·59	2431	3.81	2457	3·99	1793	4·20
1277	2·87					1881	4·21
1502	2·94					2735	4·69
1810	3·14						
1893	3·15						

In fig. II curves marked with 1 correspond to the system *A*, with 2 to *B*, with 3 to *C*, with 4 to *D*.

Table III.

Systems: Benzoic acid and crystal violet base, saturated with CO_2 and pure.

Temperature: 25°, conductivity of the acetone: $4{\cdot}9.10^{-7}$.

Conductivity of the benzoic acid: $8{\cdot}0.10^{-7}$.

System 1: crystal violet base with CO_2, conductivity $7{\cdot}92.10^{-6}$.

System 2: crystal violet base without CO_2, conductivity $3{\cdot}6.10^{-7}$.

Capacity of the vessels: 1:0·2435 — 2:0·1928.**)

*) The solutions *A*, *B* and *C* were made from one sample of pure base.

**) Continuation of the table see on p. 329.

Acetic		Benzoic		Glutaric		Succinic		Fumaric		Maleic		Malonic		Oxalic	
Time min.	Cond. $\times 10^6$	Time min.	Cond. $\times 10^6$	Time min.	Cond. $\times 10^6$	Time min.	Cond. $\times 10^5$	Time min.	Cond. $\times 10^5$	Time min.	Cond. $\times 10^5$	Time min.	Cond. $\times 10^5$	Time min.	Cond. $\times 10^5$
1	0·22	1	0·94	1	1·01	1	0·28	1	0·23	1	14·4	1	5·2	1	9·0
4	0·42	2	1·02	2	1·03	2	0·38	2	0·37	2	14·9	2	7·2	2	12·1
10	0·63	12	2·44	4	1·30	5	0·55	7	0·90	3	15·1	4	10·4	4	15·0
22	0·70	70	8·22	18	2·43	9	0·79	11	1·24	5	15·2	6	12·1	6	16·3
67	1·49	91	10·1	32	3·36	15	1·13	18	1·77	33	15·6	19	15·3	15	16·5
230	3·11	108	11·7	47	4·30	25	1·40	38	3·05	70	15·6	29	15·8	37	16·5
303	3·97	241	18·8	60	5·01	41	1·95	48	3·54	220	15·8	63	15·9	81	16·5
369	4·43	282	20·7	87	6·15	47	2·08	94	5·29	388	15·9	132	16·0	149	16·6
427	4·77	505	23·7	128	8·12	58	2·40	109	5·65	1020	15·9	379	16·0	395	16·7
685	6·08	733	25·9	218	11·5	116	3·68	139	6·26			799	16·2	817	16·8
1250	7·22	1277	28·7	345	15·4	127	3·87	169	6·74			1029	16·2	1045	16·8
1502	7·65	1502	29·4	546	21·2	188	4·86	319	7·67			1329	16·2	1345	16·8
1761	7·82	1810	31·4	1007	29·3	236	5·56	375	7·82						
1904	7·82	1893	31·5	1140	30·2	364	6·98	423	8·01						
2038	7·88			1223	31·5	784	9·41	485	8·11						
2193	7·88			1413	33·1	1022	10·1	556	8·21						
				1582	33·3	1316	10·6	737	8·45						
				1829	34·5	1496	10·7	898	8·58						
				2419	37·5	2246	11·2	978	8·58						
				2652	37·9	2471	11·3	1086	8·69						
				2832	37·9			1528	8·24						

1.		2.	
Time in minutes	Conduct. $\times 10^5$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^5$
1	0·48	2	0·10
6	0·57	11	0·24
12	0·67	41	0·78
32	1·00	134	1·88
135	2·15	752	3·74
160	2·33	835	3·87
300	3·15	975	4·52
875	4·09	1790	4·79
1110	4·32	2077	4·87
2315	4·99	2370	4·87

In fig. III the curve 1 corresponds to the system 1 and the curve 2 to the system 2.

Table IV.

Reproducibility of the results by using the same solutions for setting up the systems.

Temperature: 25°.

System 1: crystal violet base and maleic acid,
conductivity of the acetone: $4{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$,
capacity of the vessel: 0·2630,
conductivity of the crystal violet base: $2{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$,
conductivity of the maleic acid 1/200 n: $2{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}$.

System 2: crystal violet base and acetic acid,
conductivity of the acetone: $4{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$,
capacity of the vessel: 0·2435,
conductivity of the crystal violet base: $4{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$,
conductivity of the acetic acid 1/200 n: $1{\cdot}7 \,.\, 10^{-7}$.

1.				2.			
Time in minutes	Conduct. $\times 10^4$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^4$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^6$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^6$
1	1·50	1	1·44	2	0·36	1	0·22
2	1·51	2	1·49	13	0·63	10	0·63
11	1·56	3	1·51	36	0·88	22	0·70
15	1·56	5	1·52	128	2·11	67	1·49
57	1·56	7	1·54	352	3·97	220	3·11
106	1·57	33	1·56	516	5·16	360	4·43

1.				2.			
Time in minutes	Conduct. $\times 10^4$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^4$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^6$	Time in minutes	Conduct. $\times 10^6$
310	1·60	70	1·56	766	6·37	685	6·08
518	1·60	215	1·58	1160	7·16	1250	7·22
999	1·60	388	1·59	1567	7·58	1502	7·65
1196	1·60	1020	1·59	1890	7·82	1761	7·82
				2160	7·85	1904	7·82
						2038	7·88
						2193	7·88

On fig. IV the points of curve 1 marked with + correspond to the first column of system 1, those marked with ○ to the second column. The same concerns also curve 2 and the system 2 respectively.

Table V.

Systems: Crystal violet base and several organic acids.

Temperature: 25°, conductivity of the acetone: $4{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$.

Conductivity of the crystal violet base 1/200 n: $2{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$.*)

Conductivity of the acids (1/200 n):

Acetic acid	$1{\cdot}7 \,.\, 10^{-7}$	Fumaric acid	$7{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$
Benzoic acid	$1{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$	Maleic acid	$21{\cdot}5 \,.\, 10^{-7}$
Glutaric acid	$10{\cdot}9 \,.\, 10^{-7}$	Malonic acid	$15{\cdot}9 \,.\, 10^{-7}$
Succinic acid	$7{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$	Oxalic acid	$19{\cdot}7 \,.\, 10^{-7}$

(Table see on page 328.)

The curves in fig. V are plotted from these values.

Received, March 1933.

The Organic Laboratory of the Chemical Institute,
The King Alexander University, Ljubljana, Jugoslavia.

*) The systems with acetic and benzoic acid were set up with crystal violet base solution of the conductivity $4{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$ and $3{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$ respectively. The differences in the effects are, however, so great, that the inexactness, caused by the use of different base solution, cannot be considerable.

MOLECULAR COMPOUNDS IN LIQUID STEEL AND THEIR INFLUENCE ON THE DEOXIDATION EQUILIBRIA

by P. HERASYMENKO and F. POBOŘIL.

1. Introduction.

Owing to great experimental difficulties encountered in the investigation of the equilibria at high temperatures very little is known about the true nature of liquid metallic solutions, especially of liquid steel.

Recently Yap Chu-Phay[1]) has shown that the course of the liquidus-solidus curves in the *Fe-C*-system can be explained by assuming that the liquid solution of carbon in iron contains this element at low concentrations of carbon in the atomic form and at concentrations above approximately 0·5 percent *C* as iron carbide molecules.

However, the conclusions arrived at by Yap Chu-Phay can be accepted only as a rough approximation.

Most probably there is no sharp boundary between the solutions with a low and a high content of carbon and the true state of affairs can be more correctly described by assuming that carbon in liquid iron forms iron carbide molecules which are at a low content of carbon to a great extent dissociated in atoms of iron and carbon.

Some experimental evidence to this point was given by H. Schenck, W. Riess and E. O. Brüggemann[2]) who have investigated the rate of carbon elimination in the open-hearth furnace.

Intending to present a more detailed study of the equlibria in the *Fe-C*-system in a future paper, we wish to discuss in the present communication the equilibria in the *Fe-Si-O*-system.

The equilibrium diagram of the *Fe-Si*-system suggests that silicon is present in liquid iron in the form of iron silicide, *FeSi*, because this compound melts congruently.

We have investigated the course of the liquidus-solidus curves in the *Fe-Si*-system in the vicinity of the melting point of iron by applying the same thermodynamic method as was used by Yap Chu-Phay. The experimental data bearing on this system were

recently compiled by M. G. Corson.[3]) Our calculations show that silicon cannot be dissolved in liquid iron as atomic silicon only, but that it should be to a great extent combined with iron as a silicide. The assumption that this silicide is $FeSi$ proves to be the most probable one.

2. Influence of iron silicides on the deoxidation equilibrium $2\,FeO + Si \rightleftarrows 2\,Fe + SiO_2$.

Experimental data on the equilibrium

$2\,FeO + Si \rightleftarrows 2\,Fe + SiO_2$ are very scarce.

The constant of this reaction

$$K_{Si} = \frac{(SiO_2)\,.\,[Fe]^2}{(FeO)^2\,.\,[Si]} \qquad (1)\ ^*)$$

could not be directly determined, because there are no methods for quantitative determination of free silica in the slag and of free atoms of silicon in the metal phase.

Several attempts have been made to determine the value of the product

$$K''_{Si} = [FeO]^2\,.\,[\Sigma Si] \qquad (2)$$

by measuring the concentrations of FeO and of total silicon in the liquid iron.

The expression (2) can have a constant value only at certain conditions. As is seen from the equilibrium diagram of the FeO-SiO_2 system (See Fig. 1) the slags containing approximately 60 per cent of silica are in equilibrium with solid silica at temperatures observed in the manufacture of steel. In this case we have in equilibrium four phases with three components:

a) liquid solution of FeO, and silicon in iron,
b) slag containing SiO_2, FeO and their compounds,
c) solid silica,
d) vapour phase.

In this equilibrium the content of $[\Sigma Si]$ or of $[FeO]$ is uniquely determined by the temperature and therefore the product $[FeO]^2\,.\,[\Sigma Si]$ should be constant at a constant temperature.

*) In this equation as well as in the following formulae square brackets denote the concentrations of substances dissolved in metal phase, the round ones signify the concentrations in slag. The total (analytically determined) concentrations are denoted by Σ (e. g. (ΣSiO_2), $[\Sigma Si]$), whereas the concentrations of free atoms or molecules are written without this sign.

The experimental data by C. H. Herty and collaborators[4]) very nearly correspond to the condition expressed above, because these authors have evaluated the product K''_{Si} by measuring the concentrations of FeO and ΣSi in the iron which was in equilibrium with inclusions saturated with silica. The results obtained by these authors are compiled in Table 1.

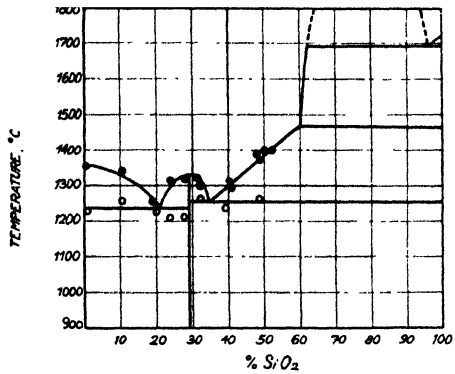


Fig. 1.

It has to be noted that the metal contained a certain, although very small concentration of manganese which — as will be shown below — may have an influence on the value of product K''_{Si}. It is due to the latter fact that the values obtained by Herty show a tendency to increase with increasing content of manganese.

Table 1.

Experiments by C. H. Herty.

Expt No	$[\Sigma Mn]$ %	$[\Sigma Si]$ %	$[FeO]$ %	$K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si] \times 10^4$
Q — 16 — 2	0·075	0·032	0·056	0·99
V — 22	0·097	0·060	0·044	1·14
V — 19	0·083	0·071	0·049	1·71
V — 20	0·087	0·114	0·038	1·59
V — 21	0·084	0·115	0·041	1·95
Q — 17	0·093	0·138	0·038	1·93
S — 14	0·180	0·029	0·087	2·20
T — 10	0·196	0·091	0·054	2·37
T — 11	0·194	0·029	0·058	0·98 ?

The experimentally determined product $K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si]$ must considerably differ from the true constant $K'_{Si} = [FeO]^2[Si]$, because as we have shown above the concentration of atomic silicon, $[Si]$, can be much smaller than the total content of silicon, $[\Sigma Si]$.

The total content of silicon is given by the expression:

$$[\Sigma Si] = [Si] + f_1\,[FeSi] \tag{3}$$

where f_1 is the stoichiometric factor and $[FeSi]$ represents the concentration of iron silicide.

The concentration of iron silicide according to the mass action law is

$$[FeSi] = K_{(FeSi)}[Si]\,.\,[Fe] \tag{4}$$

From equations (2), (3) and (4) we obtain

$$K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si] = [FeO]^2[Si]\{1 + f_1 K_{FeSi}[Fe]\} \tag{5}$$

Since at low total content of silicon the concentration of iron in the melt can be considered as practically constant, we may write

$$\{1 + f_1 K_{(FeSi)}[Fe]\} = A = \text{const.}$$

and

$$K''_{Si} = [FeO]^2\,.\,[\Sigma Si] = K'_{Si}\,.\,A \tag{5a}$$

It follows from the latter equation that the true deoxidation constant K'_{Si} is A times smaller than the empirically determined value of the product $[FeO]^2[\Sigma Si]$.

This circumstance can at least partly explain why the value of the empirical product $[FeO]^2[\Sigma Si]$ as found by Herty is of a different order of magnitude in comparison with the value of the product $[FeO]^2[\Sigma Si]$ calculated from the third law of thermodynamics on the assumption of atomic silicon in the melt.[5])

3. Deoxidation equilibria in the presence of silicon and manganese.

Let us consider the case when liquid steel containing manganese, silicon and iron oxide is in equilibrium with solid silica and a slag containing iron oxide, manganese oxide and silica. This case corresponds to bivariant changes in the system in which the independent variables are e. g. the temperature and the content of silicon. At a constant temperature the concentration of all molecular species in the metal as well as in the slag is in this case uniquely determined by the content of silicon. It is, however, easy to show that the value of the empirical product $K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si]$ will not be constant if the formation of manganese silicides takes place in the liquid steel.

Let the interaction between manganese and silicon in the liquid metal be generally expressed by the following reaction:

$$xMn + Si \rightleftarrows Mn_xSi,$$

the equilibrium constant K_{Mn_xSi} being

$$K_{Mn_xSi} = \frac{[Mn_xSi]}{[Mn]^x[Si]} \tag{6}$$

The total concentration of silicon is then

$$[\Sigma Si] = [Si] + f_1\,[FeSi] + f_2\,[Mn_xSi]$$

where f_1 and f_2 are stoichiometric factors.

The empirical product K''_{Si} (for the case when the slag is saturated with silica) is:

$$\begin{aligned} K''_{Si} &= [FeO]^2[\Sigma Si] = \\ &= [FeO]^2[Si]\,\{1 + f_1 \,.\, K_{FeSi} \,.\, [Fe] + f_2 \,.\, K_{Mn_xSi}[Mn]^x\} = \\ &= K'_{Si}\{A + f_2 \,.\, K_{Mn_xSi} \,.\, [Mn]^x\} \end{aligned} \tag{7}$$

The latter expression shows that the empirical product $[FeO]^2[\Sigma Si]$ will be greatly influenced by the *manganese content.*

In preceding chapters it was found that the concentration of the free (atomic) silicon in liquid steel can be of a lower order of magnitude than the total concentration of silicon. Therefore, it has to be expected that only a very small portion of manganese present in liquid steel will be bound in silicide so that we may put in the formula (7) instead of $[Mn]$ the total (analytically determined) concentration of manganese, $[\Sigma Mn]$.

The dependence of the product, $K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si]$ on the concentration of manganese can be determined by studying the equilibria in the acid open-hearth furnace, because in that furnace the slag tends to equilibrium with the acid lining (solid SiO_2) and with the metal containing FeO, Mn and Si.

There are not many measurements of this kind reported in literature which can be used for the verification of our formula (7). The results by Herty and co-workers (see Table 1) seem to confirm our formula (7) in so far as they indicate an increase of the product K''_{Si} with increasing manganese and silicon. A somewhat more reliable data on the reactions in the acid-open hearth furnace were published recently by P. Bardenheuer.[6]) Unfortunately this author has not stated the temperatures so that we have to make only a guess in this respect, by assuming that the temperature in the acid open hearth furnace at the

end of the melting period was approximately 1630 ± 15° C, which corresponds to usually observed temperatures.*) P. Bardenheuer has adduced the diagrams of two acid heats in which no additions to the bath were made during the last hours of melting. The analytical data derived from these diagrams are given in Table 2.

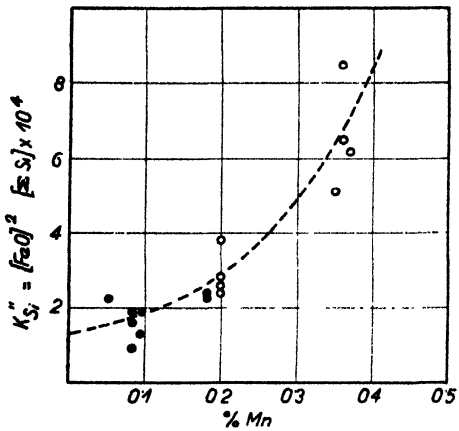


Fig. 2.

• Herty's experiments. ∘ Bardenheuer's experiments.

Table 2.

The calculations from the experimental results by P. Bardenheuer.

Time from the beginning of the melting (minutes)	$[\Sigma Mn]$ %	$[\Sigma Si]$ %	$[FeO]$ %	$K''_{Si} = [FeO]^2[\Sigma Si] \times 10^4$	K''_{Si} average
		Heat with 0·20% *Mn*			
120	0·20	0·22	0·035	2·7	$3{\cdot}15 \times 10^{-4}$
130	0·20	0·23	0·035	2·8	
145	0·20	0·23	0·040	3·8	
155	0·20	0·27	0·035	3·3	
		Heat with 0·37% *Mn*			
240	0·36	0·26	0·050	6·5	$6{\cdot}55 \times 10^{-4}$
260	0·36	0·28	0·055	8·5	
270	0·37	0·30	0·045	6·1	
300	0·35	0·32	0·040	5·1	

*) It has to be expected that the equilibrium constant of the reaction $2FeO + Si \rightleftarrows 2Fe + SiO_2$ will be much influenced by temperature changes because the heat of this reaction is very large.

The values of K''_{Si} obtained by Herty (Table 1) and derived from Bardenheuer's diagrams are plotted in the diagram, Fig 2. against the manganese content.

The dependence of the empirical product K''_{Si} on the concentration of manganese is quite evident from this diagram. Thus, we may regard that our formula (7) is essentially correct. This dependence is approximately exponential which fact also agrees with expression (7).

The experimental results adduced in our diagram do not allow to make exact conclusions as to the value of the exponent x in formula (7) because we do not possess the temperature data. It is evident, however, that x is either 2 or 3.

The semi-quantitative agreement of our deductions with the observed facts permits us to draw the following conclusions which are of importance for the theory of equilibria between liquid steel and acid slags:

1. Silicon dissolved in liquid steel is to a great extent bound into silicides of iron and manganese;

2. only atomic silicon takes direct part in deoxidation equilibria,

3. at a constant total content of silicon the concentration of free (atomic) silicon decreases with increasing concentration of manganese according to the mass action law, and, therefore,

4. the deoxidising effect of silicon in liquid steel containing manganese is considerably lower than in steel without manganese.

As an illustration of the latter conclusion may serve the values for the content of FeO (O_2) in acid steel as reported by P. Bardenheuer. The heat which contained a lower manganese content (0·20% Mn) showed at the end of melting period on average a lower content of iron oxide in the metal than the heat with higher content of manganese (0·36% Mn), although in the latter case the content of total silicon was higher.

Our theory allows also to make a further important conclusion, viz. that the acid steel will reduce the more silicon from the slag the higher is the manganese content in the metal bath. This phenomenon was experimentally observed by F. Perrin,[7]) who found that when a steel of approximately equal initial content of iron oxide and silicon is vigorously stirred with a synthetic acid slag composed of silica and lime, the metal takes up the more of metallic silicon from the slag the higher is the concentration of manganese in the metal.

Summary.

By applying thermodynamic treatment to the iron-silicon system it was found that the assumption of the existence of iron silicide in liquid steel does not contradict the course of the liquidus solidus curves in the vicinity of the melting point of iron.

Only free (atomic) silicon present in liquid steel (in equilibrium with iron silicide) takes direct part in the deoxidation processes. On the addition of manganese to the liquid steel the concentration of atomic silicon further decreases owing to the formation of manganese silicide of the general form Mn_xSi. The probable value for x is 2 or 3.

Therefore the deoxidation effect of silicon in liquid steel containing manganese is considerably lower than in steel without manganese.

This theory is well supported by the experimental results of P. Bardenheuer, C. H. Herty and F. Perrin.

Received July 14 th, 1933.

References.

[1]) Yap, Chu-Phay: *Trans. Faraday Soc. 27*, 777, (1931).

[2]) H. Schenck, W. Riess and E. O. Brüggemann: *Z. Elektrochem. 38*, 562, (1932).

[3]) M. G. Corson: *Abstract in Stahl u. Eisen 48*, 1179, (1928).

[4]) C. H. Herty jr. and G. R. Fitterer: *Min. Met. Investig Bull.* No 36.
C. H. Herty jr., C. F. Christopher and R. W. Stewart: *ibid. Bull.* No 38.

[5]) H. Schenck: *Arch. Eisenhüttenwes. 4*, 319, (1930/31).

[6]) P. Bardenheuer: *Stahl u. Eisen. 53*, 488, (1933).

[7]) F. Perrin: *Rev. Métallurgie, 30*, 71, (1933).

THE SOLUBILITY OF CALCIUM IODATE IN WATER AND IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME ELECTROLYTES

by J. B. CHLOUPEK, VL. Z. DANEŠ and B. A. DANEŠOVA.

In one of our previous publications[1]) we studied the valency effect of the ions of strong electrolytes on the activity of cerium iodate in aqueous solution. We resume shortly our results thus:

The to-day theory of strong electrolytes is not comprehensive enough as yet to explain *rigidly* quantitatively the experimental results in cases where there coexist in aqueous solution the salts of the assymmetric type and of higher charged ions (in our own case, the (3 : 1) salt, cerium iodate, and the (1 : 2) salt, potassium sulphate). From theoretical reasons the knowledge is desirable how far goes the influence of the high charge, and if the anomalies observed could be encountered also in the case of lower-valency ions. This reason led us to determine the solubility of *calcium iodate* in the solutions of the same electrolytes as in the paper already referred to.

The preparation of materials.

The calcium iodate was obtained by precipitating a solution of calcium chloride with a cold dilute solution of potassium iodate. The calcium chloride resulted from calcium carbonate (Merck pro an.), dissolved in c. p. hydrochloric acid and purified according to the directions given in Archibald's treatise.[2]) The calcium iodate settled slowly out from dilute solutions mechanically agitated and formed a coarse crystalline precipitate. The salt was separated by suction filtration from the mother liquor, suspended in three times distilled cold water and left there 48 hours under continuous mechanical stirring. Then it was allowed to settle down, was decanted and the whole procedure was repeated eight times. This well-washed substance was then rassembled by suction on a large Jena-glass filtering funnel and freed from water adhering mechanically by a stream of dry air carefully purified from dust. A small portion of the resulting product was then prepared for analysis by further drying.

The mean of several determinations is:

CaO.....14·28%, I_2O_5.....85·04%,

whereas the theory demands:

CaO.....14·38%, I_2O_5.....85·62%.

Further testing of this material convinced us that the slight difference to 100% was due entirely to remaining traces of water.

The experimental procedure and the results.

The saturating of the solutions, the sampling and filtration a. s. f. was carried out in the same manner as given in a preceding paper.[3]) The working temperature was 25 ± 0·005° C. The analysis of the samples was carried out by the iodometric weight titration.

The previous investigators who gave the solubility values for calcium iodate hexahydrate in pure water at 21° and 35° C were F. Mylius and R. Funk.[4]) The interpolated value for our chosen temperature is 0·36% or 9·3 millimols (anhydr. subst.). This value is decidedly too high as one can see from the more recent results of very careful measurements due to A. E. Hill and St. F. Brown.[5]) They found in a series of experiments (the results obtained by reaching the equilibrium from the higher and the lower temperature differed only by 3 p. p. m.) 0·306% for the solubility of this salt at our chosen temperature. Our own result, presented as the mean from eight experiments both from "above" and from "below", is this:

the solubility of calcium iodate present in the solid phase as hexahydrate at 25·00° C is 0·303% of anhydrous substance, i. e. 7·773 *mM*, the mean deviation being 0·25 p. p. m.

We shall give now directly our results of the solubility determinations of this salt in aqueous solutions of several electrolytes.

Table I.

KNO_3 *M*	Solubility *mM*	Solubility *g*/1000 *g* H_2O	Total ionic strength	Number of det.
0 (H_2O)	7·7731	3·031	0·02332	8
0·005	8·0132	3·125	0·02904	3
0·01	8·2200	3·207	0·03464	8
0·02	8·6977	3·393	0·04609	8
0·05	9·4761	3·695	0·07843	4
0·1	10·522	4·102	0·13157	8
0·2	11·987	4·677	0·23596	4
0·5	15·032	5·861	0·54510	4

Table 2.

K_2SO_4 M	Solubility mM	Solubility g/1000 g H_2O	Total ionic strength	Number of det.
0·002	8·1949	3·196	0·03059	6
0·005	8·6886	3·389	0·04107	4
0·01	9·4014	3·666	0·05820	4
0·02	10·5283	4·108	0·09159	3
0·05	13·0165	5·077	0·19205	6
0·1	16·130	6·290	0·34839	8

Table 3.

$MgSO_4$ M	Solubility mM	Solubility g/1000 g H_2O	Total ionic strength	Number of det.
0·002	8·254	3·219	0·03276	4
0·005	8·709	3·397	0·04613	4
0·01	9·394	3·663	0·06818	6
0·02	10·489	4·090	0·11147	6
0·05	12·698	4·952	0·23809	8
0·1	14·794	5·768	0·44440	8

Table 4.

$MgCl_2$ M	Solubility mM	Solubility g/1000 g H_2O	Total ionic strength	Number of det.
0·002	8·002	3·121	0·03001	4
0·005	8·367	3·262	0·04010	4
0·01	8·830	3·444	0·05649	4
0·02	9·585	3·736	0·08875	3
0·05	11·107	4·331	0·18332	4
0·1	12·630	4·924	0·33789	4

The tabulated results represent the average of several (at least four) determinations, the maximal deviation being 1 p. p. m. The solubility of calcium iodate in solutions of potassium *sulphate* could be determined with precision only up to 0·1 M K_2SO_4. Above this limiting concentration, the results were not independent on the quantity of the solid phase present. The reason for this anomaly was found to be the formation of a new salt phase, the *syngenite*, as one of us has proved elsewhere.[6]) In all other cases, the solid phase was the calcium iodate hexahydrate, as was shown by test analyses.

Summary.

This paper contains the solubility determinations of *calcium iodate* at 25·00° C in water and aqueous solutions of the following strong electrolytes: potassium nitrate, potassium sulphate, magnesium chloride and magnesium sulphate, between the concentration limits 0·002—0·1—0·5 *M*.

The theoretical evaluation of the experimental results here published from the point of view of the now current theory of strong electrolytes will follow shortly.

Received July 21st, 1933.

The Institute of Physical Chemistry,
Faculty of Chemico-technological Engineering
of the České Vysoké Učení Technické, Prague.

Literature.

[1]) J. B. Chloupek, Vl. Z. Daneš and B. A. Danešova, *Collection 4*, 473 (1932); *5*, 21, (1933).

[2]) E. H. Archibald, *The Preparation of Pure Inorganic Substances* (1932).

[3]) J. B. Chloupek and Vl. Z. Daneš, *Collection 4*, 8 (1932).

[4]) F. Mylius and R. Funk, *Ber. 30*, 1724 (1897).

[5]) A. E. Hill and St. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc. 53*, 4318 (1931).

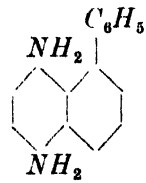
[6]) J. B. Chloupek, *A Case of Syngenite Formation* (in Czech). *Chem. Listy 27*, 197 (1933).

REMARQUE SUR LA PRÉPARATION DES DÉRIVÉS DU 1-PHÉNYLNAPHTALÈNE

par V. VESELÝ et F. ŠTURSA.

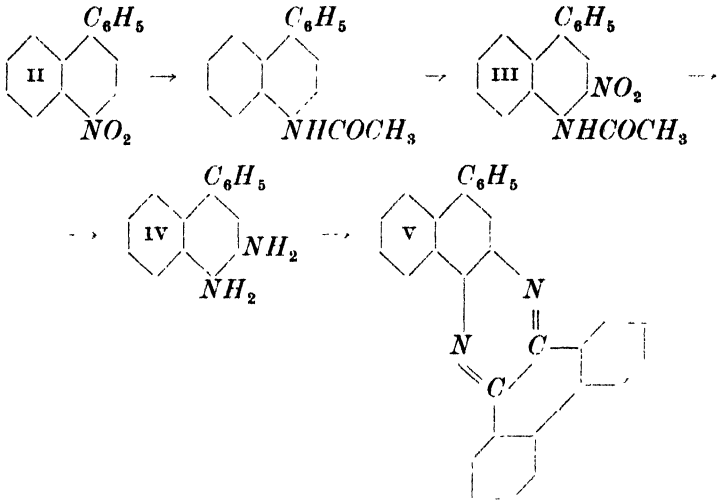
Le 1-phénylnaphtalène a été préparé par R. Weiss et K. Woidich,[1]) et cela soit par action du bromure de phénylmagnésium sur le 1-cétotétrahydronaphtalène (1-tétralone), soit en partant du bromure de 1-naphtylmagnésium et de la cyclohexanone. Les produits d'addition, décomposés par l'eau, leur ont fourni les alcools correspondants. Ceux-ci ont été transformés, par distillation avec perte d'eau, en 1-phénylnaphtalènes hydrogénés. La déshydrogénation de ces hydrocarbures a été opérée par chauffage avec du soufre.

Dans la nitration du 1-phénylnaphtalène, Weiss et Woidich avaient obtenu un corps mononitré dont le groupe nitro se trouve, à leur avis, en position 5 ou 8. Ils ont été amenés à cette opinion pour la raison suivante: Par réduction du corps nitré ils ont obtenu une amine qui, copulée avec la *p*-nitrophényl-nitrosamine sodée, leur a donné le colorant azoïque respectif. En réduisant le colorant ils ont isolé une diamine dont les propriétés ne répondaient pas à celles d'une orthodiamine. Ils croient l'avoir démontré par l'observation que la diamine fournit un produit diacétylé normal et qu'ils n'ont pas réussi à la condenser avec le glyoxal en quinoxaline. Les résultats de ces essais les ont conduit à attribuer à leur diamine la formule suivante:



Toutefois, cette supposition est en contradiction avec les règles de substitution observées sur le noyau naphtalénique[2]) et qui laissent prévoir que la nitration du 1-phénylnaphtalène fournirait surtout le dérivé nitré en 4. Afin d'éclaircir cette contradiction, nous avons répété

les essais de Weiss et Woidich, et nous avons réussi à démontrer que le dérivé nitré, préparé par ces auteurs, possède réellement le groupe nitro en position 4. Quant à la diamine citée ci-dessus, nous avons reconnu qu'elle répond à la formule IV, car elle fournit, dans la condensation avec la phénanthrènequinone, la phénanthrazine V:



En remplaçant, enfin, dans le 4-amino-1-phénylnaphtalène le groupe amino par le brome, en nous servant de la réaction de Sandmeyer, nous sommes arrivés au même bromophénylnaphtalène qu'avaient obtenu Weiss et Woidich lors de la bromuration du 1-phénylnaphtalène. Notre observation réfute en même temps l'affirmation de ces auteurs que la dite amine ne se laisse pas diazoter.

Partie expérimentale.

1-Phénylnaphtalène. — Cet hydrocarbure a été préparé de la façon décrite par Weiss et Woidich. Quant à la déshydrogénation du 3.4-dihydro-1-phénylnaphtalène obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium et de la 1-tétralone, nous l'avons opérée au moyen de brome de la manière suivante: 20 *gr* de dihydro-phénylnaphtalène (phényldialine) dans 100 *cc* de chloroforme sont additionnés d'une solution de 34 *gr* de brome dans le même solvant. Le chloroforme est chassé par distillation, et la dibromo-phényldialine résiduelle est chauffée à 180—220° jusqu'à ce que le dégagement de *HBr* ait cessé. La distillation fractionnée du produit obtenu fournit 10 *gr* de phénylnaphtalène, passant sous 10 *mm Hg* à 186—188°.

4-Nitro-1-phénylnaphtalène II. — 10 *gr* de 1-phénylnaphtalène sont dissous dans 25 *gr* d'acide acétique anhydre; la liqueur refroidie est additionnée, goutte à goutte, de 7·5 *gr* (2 ½mol.) d'acide azotique ($d = 1·51$). La nitration terminée, on chauffe à 50° au bain-marie pendant une heure. La solution refroidie abandonne le nitro-phénylnaphtalène que l'on cristallise d'abord dans l'alcool, puis dans la benzine de pétrole (p. d'éb. 100—110°). Le corps fond à 132°, ce qui concorde avec l'observation de Weiss et Woidich. Rendement 5 *gr*.

4-Amino-1-phénylnaphtalène. — Dans un mélange chaud de 150 *cc* d'eau, de 4 *cc* d'acide acétique et de 30 *gr* de limaille de fer on introduit, par petites portions et avec agitation, 5 *gr* de nitrophénylnaphtalène en poudre. Après 2 heures de chauffage la réduction est terminee. On alcalinise par addition de Na_2CO_3, on sépare le précipité par essorage, et on l'épuise plusieurs fois par l'alcool. L'alcool est chassé, l'amine résiduelle est cristallisée dans la benzine de pétrole (p. d'éb. 80—100°). Le corps est en aiguilles incolores fondant à 73—74°. Le sulfate et l'hydrobromure de cette amine sont peu solubles dans l'eau.

Le dérivé acétylé cristallise dans le mélange acide acétique + benzène en lamelles fusibles à 167—168° (d'après W. et W. à 169—170°).

Dosage d'azote sur l'amine libre:

Substance: 16·248 *mgr*, *N* 0·99 *cc* (24°, 741 *mm*).

$C_{16}H_{13}N$: Calculé *N* 6·4%.
Trouvé *N* 6·6%.

3-Nitro-4-acétamino-1-phénylnaphtalène III. — A une solution de 10 *gr* d'acétamino-phénylnaphtalène dans 40 *gr* d'acide acétique anhydre on ajoute, goutte à goutte, 2·5 *gr* d'acide azotique ($d = 1·51$), en ne laissant pas la température dépasser 30°. Le corps déposé après refroidissement est cristallisé dans l'alcool. Il est en aiguilles minces, jaunâtres, fusibles à 207—208°, peu solubles dans l'alcool, dans le benzène, dans l'acide acétique anhydre et dans l'acétate d'éthyle. Rendement 8 *gr*.

Dosage d'azote:

Substance: 17·992 *mgr*, *N* 1·49 *cc* (20°, 735 *mm*).

$C_{18}H_{14}O_3N_2$: Calculé *N* 9·1%.
Trouvé *N* 9·0%.

3-Nitro-4-amino-1-phénylnaphtalène. — 5 *gr* de produit acétylé sont chauffés avec 80 *cc* d'alcool et 70 *cc* d'acide chlorhydrique concentré. La nitramine obtenue cristallise dans le benzène en lamelles orangées aplaties, fusibles à 151—152°.

Dosage d'azote:

Substance: 15·220 *mgr*, *N* 1·48 *cc* (20°, 740 *mm*).

$C_{16}H_{12}O_2N_2$: Calculé *N* 10·6%.
Trouvé *N* 10·8%.

3.4-Diamino-1-phénylnaphtalène IV. — 1·3 *gr* de nitramine dans 25 *cc* d'alcool sont additionnés de 2·5 *gr* de $SnCl_2$, de 8 *cc* d'acide chlorhydrique concentré et d'un morceau d'étain métallique. Le mélange est chauffé jusqu'à décoloration. La liqueur abandonne, après refroidissement, le sel double stanneux qui est redissout dans l'eau et débarrassé de l'étain par action de H_2S et filtration du sulfure déposé. Le filtrat abandonne, après concentration, l'hydrochlorure de la diamine sous forme d'aiguilles incolores, ternissant au contact de l'air. La diamine libre, obtenue à partir de l'hydrochlorure sous l'action de la soude caustique aqueuse, est épuisée à l'éther, le solvant est chassé, et le résidu est cristallisé dans la benzine de pétrole (p. d'éb. 100—110°) avec décoloration à la carboraffine. On l'obtient ainsi en lamelles incolores, fondant à 100—101° et ternissant à l'air.

Dosage d'azote:

Substance: 15·125 *mgr*, *N* 1·67 *cc* (21°, 736 *mm*).

$C_{16}H_{14}N_2$: Calculé *N* 12·0%.
Trouvé *N* 12·2%.

1-Phénylnaphtalène-3.4-phénazine V. — Une solution alcoolique de diamine est additionnée de la quantité équivalente de phénanthrènequinone dans l'acide acétique anhydre. Chauffée à l'ébullition, la liqueur laisse déposer sous peu un produit qui, recristallisé dans la pyridine, forme de minces aiguilles jaunes, fusibles à 277—228°. La solution dans la pyridine présente une faible fluorescence.

Dosage d'azote:

Substance: 23·405 *mgr*, *N* 1·45 *cc* (19°, 742 *mm*).

$C_{30}H_{18}N_2$: Calculé *N* 6·9%.
Trouvé *N* 7·0%.

4-Bromo-1-phénylnaphtalène. — L'hydrobromure de 4-amino-1-phénylnaphtalène est dissous dans l'acide acétique, et la liqueur est diazotée en présence de H_2SO_4. Le diazoïque est dédoublé au moyen de *CuBr*. Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en brillantes lamelles incolores, fondant à 76—77°.

Dosage de brome:

Substance: 0·0602 *gr*, *AgBr* 0·0393 *gr*.

$C_{16}H_{11}Br$: Calculé *Br* 28·24%.

Trouvé *Br* 27·78%.

Laboratoire de Chimie organique
à l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) *Monatsh.* 1925, *46*, 453.
[2]) Voir Veselý et Jakeš, *Bull. Soc. chim.* 1923, *33*, 954.

B. STEHLÍK:

BIBLIOGRAPHIE DES PUBLICATIONS CHIMIQUES TCHÉCOSLOVAQUES.*)

BIBLIOGRAPHY OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL PUBLICATIONS.*)

E. Arnold: Essai d'objets recouverts de métaux. *Chem. listy* 1933, *27*, 73.

J. Baborovský: Explication of some secondary effects in estimating the hydratation of ions. *Chem. listy* 1932, *26*, 474.

—: O hidrataciji iona. (Über die Hydratation der Ionen.) *Arh. za hemiju* 1932, *6*, 77.

—: Le 60ième anniversaire de M. B. Kužma. *Chem. listy* 1933, *27*, 265.

—: Modern chemical atomistics and some of their philosophical consequences. (A lecture.) *Česká mysl* 1932, *23*, 142.

— and O. Viktorin: Influence of parchment membrane on the transport numbers of cations in solutions of sodium and barium chlorides. *Collection* 1933, *5*, 211.

— and A. Wagner: Die elektrolytische Wasserüberführung in *NaJ*-Lösungen. Die Rolle der Pergamentpapiermembran bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden. *Z. physikal. Chem.* 1933, *A 163*, 122.

B. Batík: Formation de l'acide nitro-diazotoluène-sulfonique par action du sulfite de sodium sur les eaux de raffinage du trinitrotoluène. *Chem. listy* 1932, *26*, 419. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

F. Běhounek: Messung des Radiums in Mineralen von geringem Urangehalt nach dem Verfahren der γ-Strahlen. *Z. Physik* 1932, *79*, 583.

*) Voir la page 188 du tome 1 de ce journal.

*) See p. 188 of vol. 1 of this journal.

F. Běhounek und O. Koblic: Von der Unhomogenität der hochaktiven Salze des Radium-Bariumchlorides. *Phys. Z.* 1932, *33*, 376.

F. Blechta: Une nouvelle amorce à l'azide. *Chem. listy* 1932. *26*, 418. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

R. Brdička: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXXI. A new test for proteins in the presence of cobalt salts in ammoniacal solutions of ammonium chloride. Part XXXII. Activation of hydrogen in sulphhydryl group of some thioacids in cobalt salt solutions. Part XXXIII. The microdetermination of cysteine and cystine in the hydrolysates of proteins, and the course of the protein decomposition. *Collection* 1933, *5*, 112, 148, 238.

—: The polarographic investigation of the influence of air on the solutions of various specimens of salvarsan. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 51.

J. Brzek: Formation de la mousse lors de la carbonatation du jus défé-qué d'une manière fractionnée par la chaux. *Chem. listy* 1932, *26*, 427. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Pěnivost frakcionovaně zčeřené šťávy vápnem při saturaci. (Das Schäumen von fraktioniert geschiedenen Säften bei der Saturation.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 69. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 236.

J. Buchtala: Nouveaux résultats des analyses des carburants et des gaz de mines, effectués au moyen du microdynamographe. *Chem. listy* 1932, *26*, 406. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Bulina: Contribution à l'étude des scories basiques du four Siemens-Martin. *Chem. listy* 1932, *26*, 410. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Bulíř: Détermination de l'excès d'alcalinité dans les poudres de boulangerie. *Chem. listy* 1933, *27*, 241.

E. Bureš: Contribution à la chimie de quelques huiles peu connues. *Chem. listy* 1932, *26*, 423. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— et Z. Schlesinger: Condensation de l'*o*-anisidine avec la formaldéhyde et la benzaldéhyde. *Č. čs. lékárnictva* 1932, *8*, 165.

Byčichin et Láska: Possibilité de dosage de l'acide sulfureux et de ses sels par la méthode turbidimétrique. *Chem. listy* 1933, *27*, 268.

F. Cabicar: La chimie des cristaux et ses tendances. (Revue.) *Chem. listy* 1932, *26*, 624.

F. Coufalík: Estimation of the nitrogen content in coal and coke. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *3*, 144.

—: Aptitude de la houille à la cokéification. *Chem. listy* 1932, *26*, 398. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Čermák: Použití adsorpce melasových barviv aktivním uhlím k rozlišování melas surovárenských a rafinérských. (Die Adsorption von Melassefarbstoffen an Aktivkohlen als Unterscheidungsmerkmal für Rohrzuckerfabriks- und Raffinerienmelasse.) *Listy cukrov.* 1933, *51*, 177. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 341.

V. Čupr and T. Krempaský: Regulation of water temperature for refractometric measurements. *Chem. listy* 1932, *26*, 522.

— und J. Širůček: Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse. *J. prakt. Chem.* 1933, *136*, 159. *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1932, *No 157*.

F. Čůta: Some double salts of cadmium ferricyanide. *Collection* 1932, *4*, 400. *Chem. listy* 1932, *26*, 525.

V. Z. Daneš: Flotation. (A review.) *Chem. Obzor* 1933, *8*, 62, 88, 108.

J. Dědek, E. Grunt a S. Pedersen: Ztráta cukru v melase mírou jakosti šťav. (Der Zuckerverlust in der Melasse als Maß der Qualität der Säfte.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 345. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 105, 113.

— a J. Kmuníček: Průběh první saturace. VII. Saturace s kyselinou solnou. (Verlauf der ersten Saturation. VII. Saturation mit Salzsäure) *Listy cukrov.* 1933, *51*, 273. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 337.

J. V. Dubský: Organic reagents in analytical chemistry. (A review.) *Chem. obzor* 1933, *8*, 71, 93.

— et V. Dostál: Préparation, par l'intermédiaire de complexes cobaltiques, des sels de nickel exempts de cobalt. *Chem. listy* 1932, *26*, 593.

— , —: Ein Beitrag zum Studium der Cis-trans-isomerie der Salze vom Typus $MeX_2 . 2 A$. *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1932, *No 160*.

— und E. Hauer: Eine mikroacidimetrische Methode für die Nickelbestimmung. *Mikrochemie* 1933, *12*, 321.

— et A. Okáč: Influence du voisinage des groupes amino sur la formation des sels d'α-dioximes (oxalène-diamide-dioxime). *Collection* 1932, *4*, 388.

J. V. Dubský et J. Trtílek: Oxydation de l'amide xanthogénique. (Contribution à l'explication de la réaction de cette amide avec le chlorure cuivrique.) *Collection* 1933, *5*, 49. *Chem. obzor* 1933, *8*, 1.

— , —: Étude de l'acide hippurhydroxamique. *Collection* 1933, *5*, 103.

— , —: A contribution to the study of acetato-compounds of the alkaline earth metals. *Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk* 1932, *No 161.*

— , —: The mercurimetric determination of iodine by means of diphenylcarbazone as indicator. *Chem. obzor* 1933, *8*, 41.

— , —: Use of mercurimetry in estimating silver. *Chem. obzor* 1933, *8*, 86.

—, M. Vítů and A. Langer: Color reaction of glycocol with the ferrichloride. *Chem. obzor* 1932, *7*, 217. *Metallbörse* 1932, *22*, 1933.

G. Dunkel: Cartouche de combustion pour l'analyse industrielle des gaz. *Chem. listy* 1932, *26*, 236.

J. Dvořák: On the estimation of the oxidability of mineral oils for lubricating of the combustion motors. *Chem. Obzor* 1933, *8*, 5.

V. Ettel: Sur l'identité de la volémite (α-sédoheptite) et de la β-d-mannoheptite. *Collection* 1932, *4*, 504.

—: Sur la configuration du sédoheptose. *Collection* 1932, *4*, 513.

J. Formánek: Neue Küpenfarbstoffe. *Z. analyt. Chem.* 1932, *90*, 255.

—: The effect of methylalcohol upon electron and aluminium. *Chem. obzor* 1933, *8*, 81.

— and J. Dvořák: The composition of the combustion gases from alcohol-benzine mixtures for varying compression quotients. *Chem. obzor* 1933, *8*, 107, 129.

J. Frejka et J. Zika: Action de l'acide azoteux sur l'acide pyrocatéchine-4-sulfonique. *Collection* 1933, *5*, 253.

K. Gawalowski a B. A. Gosman: Pokus o analysu proteinů krevního sera methodou polarografickou. (An attempt to analyse the proteins of blood serum polarographically.) *Rozpr. II. tř. č. akad.* 1932, *42*, No 18.

— , —: A polarographic analysis of proteins contained in human blood serum. *Bull. int. de l'Acad. d. Sc. de Bohême.* 1932.

— , —: Polarografická studie adsorptivnosti látek obsažených v krevním seru. (A polarographic study on the adsorptivity of substances contained in the blood serum.) *Rozpr. II. tř. č. akad.* 1932, *42*, No 19.

K. Gawalowski and B. A. Gosman: A polarographic study of the adsorbability of substances in human serum. *Bull. int. de l'Acad. d. Sc. de Bohême.* 1932.

A. Glazunov: Nouvelle méthode pour déterminer l'épaisseur et la qualité du dépôt de zinc sur les fils de fer galvanisés. *Chem. listy* 1932, *26*, 411. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: On the structure of troostite. *Collection* 1933, *5*, 76.

— et E. Bartuněk: La vitesse linéaire de la sedimentation par électrolyse de quelques sels du plomb. *Chem. listy* 1933, *27*, 172.

— et J. Janoušek: *KZ*, KG_I et KG_{II} pendant la formation du dépôt cathodique. *Chem. listy* 1932, *26*, 413. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— and J. Křivohlavý: The electrographical determination of metals in alloys with special respect to steel analysis. *Chem. obzor* 1932, *7*, 258.

—, —: Quantitative Bestimmung des Nickels in Nickelstählen auf elektrographischem Wege. *Z. phys. Chem.* 1932, *A 161*, 373.

— et O. Rada: Relation entre la direction de l'accroissement du dépôt cathodique et la forme des lignes de forces électriques. *Chem. listy* 1932, *26*, 412. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— and A. Roškot: On the crystallization velocity of cathodic copper in electrolysis of copper sulphate solutions. *Collection* 1933, *5*, 179. *Chem. listy* 1932, *26*, 308.

— et K. Šefl: Sur la cristallisation du benzonaphtol (Recherches sur la cristallisation sous le microscope). *Collection* 1933, *5*, 218.

B. A. Gosman: Étude de la faculté d'absorption des charbons actifs par la méthode polarographique. *Chem. listy* 1932, *26*, 393. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

A. Hamsík, A. F. Richter a O. Wagner: Lékařská chemie. Učebnice pro mediky a příručka pro lékaře. (Medical chemistry. A textbook for students of medicine and a manual for physicians.) *I.* A. F. Richter: Obecná a fysikální chemie. (General and physical chemistry.) Praha 1932, pp. 271. *II.* A. Hamsík: Anorganická chemie. (Inorganic chemistry.) Praha 1933, pp. 565. *III.* A. Hamsík: Organická chemie. (Organic chemistry.) Praha 1932, pp. 232.

T. Hepner et B. Otta: Contribution à l'identification des inclusions dans l'acier. *Chem. listy* 1932, *26*, 409. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

P. Herasymenko, J. Pech et F. Pobořil: Relation entre la constitution et la vitesse de dissolution de quelques alliages au chrome dans l'acide chlorhydrique. *Chem. listy* 1932, *26*, 409. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Heyrovský: Anwendung der polarographischen Methode in der Mikroanalyse. *Mikrochemie* 1932, *12*, 25.

—: Použití polarografické methody v praktické chemii. (Applications of the polarographic method in practical chemistry.) *Czechosl. assoc. for investig. and testing of materials and constructions.* Praha 1933, pp. 135, Kč 30·—.

— and I. Smoleř: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXX. The electroreduction and estimation of fructose and sorbose. *Collection* 1932, *4*, 521.

— , —: Reduction of fructose on the mercury dropping cathode and estimation of invert sugar by the polarographic method. *Chem. listy* 1932, *26*, 479.

V. Hovorka: Sur le dosage pondéral du sélénium des composés sélénieux au moyen de l'hydrate d'hydrazine et des sels hydraziniques. *Chem. listy* 1932, *26*, 563.

—: Sur la réduction des sélénites par l'hydrate d'hydrazine en milieux alcalin et neutre. *Chem. listy* 1933, *27*, 25, 49.

E. Hybešová und J. Kříženecký: Über die Absorption von Thyroxin durch Fette und Öle. *Endokrinologie* 1933, *12*, 336.

J. B. Chloupek: A simple method for the spectroscopic characterization of organic dyestuffs and other coloured substances. *Collection* 1933, *5*, 218.

—: Sur un cas de formation de la syngénite. *Chem. listy* 1933, *27*, 197.

—: Sur la décomposition de l'acide permanganique en présence d'autres acides. *Chem. listy* 1933, *27*, 217, 246, 270.

—: Décomposition thermique du carbonate de manganèse et ses produits. *Chem. listy* 1933, *27*, 315.

— and V. Z. Daneš: Electrochemical method for the study of metal corrosion. *Chem. obzor* 1932, *7*, 141.

— , —: Universal automatic laboratory equipment for filtration. *Chem. obzor* 1932, *7*, 237.

— , — and B. A. Danešová: The relation between the higher charge ions and the deviations from the first approximation of the Debye-Hückel theory. *Collection* 1932, *4*, 473.

J. B. Chloupek, V. Z. Daneš and B. A. Danešová: A contribution to the question on the influence of the valence on the activity. Solubility of the cerium periodate in aqueous solutions of some electrolytes. *Chem. listy* 1932, *26*, 531.

— , — , —: Higher-valency ions and the activity. II. Theoretical discussion on the basis of the Poisson-Boltzmann equation. *Collection* 1933, *5*, 21.

D. Ilkovič: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXVIII. The evolution of hydrogen from neutral and alkaline solutions. *Collection* 1932, *4*, 480.

J. Jebavý: Adsorpce elektrolytů uhličitanem vápenatým v neutrálním prostředí. (Die Adsorption von Elektrolyten durch kohlensauren Kalk in neutralen wässerigen Lösungen.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 485, *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 264, 269.

—: Adsorpce cukernatých barviv a solí uhličitanem vápenatým v neutrálním prostředí. (Die Adsorption von Zuckerfabrikstoffen und Salzen durch kohlensauren Kalk in neutralen wässerigen Lösungen.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 133. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 315.

V. Jelínek: Essai des carburants par distillation isothermique. *Chem. listy* 1932, *26*, 402. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Grillage des pyrites désagrégées sulfatées. *Chem. listy* 1932, *26*, 411. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Arrangement for the pyrolysis of gaseous hydrocarbons. *Zprávy úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *4*, 174.

A. Jílek: 50ième anniversaire de M. Jan Lukas. *Chem. listy* 1932, *26*, 540.

—: 50ième anniversaire du prof. R. Hac. *Chem. listy* 1933, *27*, 145.

— und J. Koťa: Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums und seine Trennung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, CrO_4'', MoO_4'', $Cu^{\cdot\cdot}$, AsO_3''', SbO_3''', VO_4''' und WO_4'' durch guanidincarbonat. *Z. analyt. Chem.* 1932, *89*, 345.

— , —: Sur la séparation, au moyen du carbonate de guanidine en milieu tartrique, du titane d'avec l'aluminium et certains éléments de la classe analytique II et III. *Collection* 1932, *4*, 412.

— and A. Ryšánek: Estimation of tungsten by means of *o*-hydroxyquinoline in a complex oxalate medium. *Collection* 1933, *5*, 136.

— and J. Vřešťál: Separation of aluminium from zinc by hydrazine-carbonate. *Chem. listy* 1932, *26*, 497.

Kallauner: 60ième anniversaire de M. J. Burian. *Chem. listy* 1933, *27*, 289.

G. Kimura: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXIX. Electro-deposition of calcium and magnesium and the estimation of calcium. *Collection* 1932, *4*, 492.

Z. F. Klan: The influence of fertilizers on the alkaloid content of leaves of Hyoscyamus niger *L. Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 117.

V. Konn: Sur l'épuisement de l'acide carbonique pendant la carbonatation. *Chem. listy* 1932, *26*, 427. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Sur l'alcalinité chimique et physique de la chaux dans la carbonatation. *Chem. listy* 1932, *26*, 427. *Z. Zuckerind.* 1932, *27*, 11. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Korecký: Evaluation of the stability of varnishes against the action of combustible mixtures. *Chem. obzor* 1933, *8*, 47.

J. Koťa: Dosage pondéral du glucinium et du thorium et son application à leur séparation d'avec certains corps simples. *Chem. listy* 1933, *27*, 79, 100, 128, 150, 194.

A. F. Kovařík: Criticism of the measurements made hitherto on the disintegration constants of radium, uranium and thorium. New experimental estimation of the disintegration constant of uranium. *Č. čs. matem. fys.* 1933, *67*, 338.

C. Krauz and A. Majrich: On the effect of acids of the aliphatic series upon chemical stability of the smokeless nitrocellulose powders. *Chem. obzor* 1932, *7*, 209.

J. Křepelka: Quelques remarques sur la détermination de la constitution des colorants azoïques. *Chem. listy* 1932, *26*, 417. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: L'alchimie moderne. (Conférence.) *Č. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 272.

— et D. F. Novotný: La triboluminiscence des halogénures mercureux. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 26, 85.

— and B. Rejha: Solubility of the hydrates of manganous sulphate. *Collection* 1933, *5*, 67. *Chem. listy* 1933, *27*, 51.

— a F. Toul: Anorganická chemie. (Inorganic chemistry.) *Melantrich*, Praha 1932, pp. 407, Kč 98·—.

A. Kříž: Heterogenity of a sand-cast steel ingot. *Foundry Trade Journ.* 1932, *46*, 310.

A. Kříž and F. Pobořil: A contribution to the constitution of the system *Fe-C-Si*. *Chem. obzor* 1932, *7*, 147, 165, 192. *J. Iron Steel Inst.* 1932, *126*, 323.

K. Křtinský: Détermination des propriétés du gluten au moyen d'appareils. *Chem. listy* 1932, *26*, 611.

V. Kubelka, V. Němec und F. Berka: Die Analyse und Untersuchung pflanzlich gegerbter Leder. *Gerber 58*, 58; *59*, 3.

— , — and S. Žuravlev: Determination of moisture in leathers. *Chem. obzor* 1932, *7*, 219.

— and F. Peroutka: The average water content in tanned hides. *Techn. hlídka kožel.* 1932, *4*.

— und V. Samec: Einfluß der Temperatur auf die Quellung des Hautpulvers. Studien über Adsorption und Quellung, IV. *Kolloid Z.* 1933, *64*, 83.

— , —: Contribution à l'étude du gonflement des cuirs. *Chem. listy* 1932, *26*, 425. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— et A. Weinberger: Étude de la détérioration des cuirs par les acides. *Chem. listy* 1932, *26*, 425. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— , —: Die Wirkung der Säuren auf pflanzliche Ledern. I. Beitrag zu den Lederprüfungsmethoden. *Collegium* 1933, *89*.

J. Kubeš: Effect of local iòns upon the development of curtural plants. *Chem. obzor* 1932, *7*, 197.

—: L'acide humique cause de l'activité électrochimique du sol. *Chem. listy* 1932, *26*, 429. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

S. Landa, J. Čech et V. Slíva: Synthèse du 4-*n*-propylnonadécane et du 5-*n*-butyleicosane. *Collection* 1933, *5*, 204.

— et S. Landová: Sur la préparation d'essence, à partir des naphtes de Hodonín, par hydrogénation sous pression. *Chem. listy* 1933, *27*, 31.

— et V. Macháček: Sur l'adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphte. *Collection* 1933, *5*, 1.

— , — , J. Mžourek et M. Landová: Sur le pétrole brut de Hodonín. *Chem. listy* 1932, *26*, 403. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— and J. Pokorný: A contribution to the composition of paraffine. *Chem. listy* 1932, *26*, 513.

S. Landa et J. Pokorný: Sur la combustion lente du 2-méthyltricosane. *Collection* 1932, *4*, 456.

— et V. Slíva: Préparation du 3-éthyloctadécane. *Collection* 1932, *4*, 538.

V. Lang: Étude de la préparation et de la stabilité de la "solutio jodi Pregl". *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 47.

B. Lazar: Vliv koncentrace roztoku na přesnost konduktometrického stanovení popele v surových cukrech. (Einfluß der Lösungskonzentration auf die Genauigkeit der konduktometrischen Bestimmung des Aschengehaltes von Rohrzuckern.) *Listy cukrov.* 1932, *49*, 480. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 129.

K. Lesničenko: The determination of mononitrotoluene. *Chem. obzor* 1932, *7*, 246. *Chem. listy* 1932, *26*, 419. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

R. Lukeš: Action du réactif Grignard sur la *N*-méthylpyrrolidine. Nouvelle synthèse de pyrrolines substituées. *Chem. listy* 1933, *27*, 97, 121.

— et B. Smetáčková: Sur la préparation et la réduction électrolytique de l'imide *N*-méthylglutarique. *Collection* 1933, *5*, 61.

V. Majer: Die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle. *Z. analyt. Chem.* 1933, *92*, 321.

—: Über den gravimetrischen und polarographischen Gesammtkaliwert. *Z. analyt. Chem.* 1933, *92*, 401.

—: Application de la méthode polarographique au dosage rapide de petites quantités d'alcalis, en particulier dans les silicates à haute teneur en aluminium. *Chem. listy* 1932, *26*, 393. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

A. Majrich: Contribution à la constitution des éthers-sels de l'acide azotique. *Chem. listy* 1932, *26*, 412. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Sur un nouveau principe d'amorçage. *Chem. listy* 1932, *26*, 418. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Explosiveness and constitution. *Chem. obzor* 1932, *7*, 104, 117.

B. Maláč: Zur Frage der Bestimmung des Kalkbedürfnisses der Böden. *Věstník čsl. akad. zemědělˇ.* 1933, *9*, 299.

J. Malý: An apparatus for estimating the factor for reduction of the gas volume to normal conditions. *Chem. obzor* 1933, *8*, 61.

V. Mareček: Synthesis of benzoic acid from chlorbenzene, monoxide of carbon and water. *Chem. obzor* 1932, *7*, 171.

V. A. Matula: Radiologischer Beitrag zur Charakteristik der Mineralquellen von Luhačovice. *Věstník balneolog. a klimatolog.* 1933, *13*, No 1.

J. Mečíř: Sur la purification des trinitrotoluènes par le sulfite de sodium. Son influence sur l'α-trinitrotoluène. *Chem. listy* 1932, *26*, 419. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

B. Melichar: Préparation des solutions volumétriques pour l'analyse pharmaceutique. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 141.

J. Milbauer: Chemická technologie. *I.* Technologie anorganických lučebnin. (Chemical technology. *I.* Technology of inorganic chemicals.) Praha 1932, pp. 980, Kč 215·—.

—: On impregnating coals of the "Carboraffin"-type. *Chem. obzor* 1932, *7*, 189.

—: On specific clarification of wines by means of impregnating coals. *Chem. obzor* 1932, *7*, 190.

—: Experiments with the substitutes of white lead. *Chem. obzor* 1933, *8*, 105.

— et J. Doškář: La kjeldahlisation du sulfure de carbone. Sur la fabrication du chromate de calcium. Sur les nitrates cupro-ammoniacaux. *Chem. listy* 1932, *26*, 414. *Compt. rend 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

A. Mitínský: L'échauffement des sables pendant la coulée. *Chem. listy* 1932, *26*, 407. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

V. Morávek: Permeability and swelling of the tissue of Nereocystis. *Preslia* 1932, *11*.

A. Němec: Die Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit nach der Keimpflanzenmethode und die Absorption der Phosphorsäure durch den Boden. *Z. Pflanzenernähr. Düng.* 1932, *A 26*, 203.

—, J. Laník und A. Koppová: Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung der citratlöslichen Bodenphosphorsäure. *Z. Pflanzenernähr. Düngung* 1932, *A 25*, 365.

V. Němec: Die Furfurolzahl von Gerbextrakten und deren Mischungen mit Sulfitcelluloseextrakt. *J. int. Soc. Leather Trades Chemists 15*, 440.

V. Netuka: Depuration of drink and service water by means of active coal. *Chem. obzor* 1932, *7*, 152.

V. Netuka: Collecting of oil from condensing waters by means of active coals. *Chem. obzor* 1932, *7*, 257.

—: Étude photochimique de la sédimentation des charbons actifs frais épuisés et régénérés. *Chem. listy* 1932, *26*, 414. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Jednoduchá metoda k určení případné inverse cukru aktivním uhlím. (Einfache Methode zur Bestimmung der eventuellen durch aktive Kohle hervorgerufenen Inversion des Zuckers.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 128. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 349.

—: Emploi du charbon actif dans la pratique. (Revue.) *Chem. listy* 1933, *27*, 251.

J. Novák et V. Čech: Phenol-formaldehyde resinification. II. *Ind. Eng. Chem.* 1932, *24*, 1275.

A. Okáč: Mikroelektrolytische Silber-, Quecksilber- und Cadmiumbestimmung in ammoniakalischer Lösung. *Z. analyt. Chem.* 1932, *89*, 106.

—: Quantitative Mikrobestimmung von Nickel und Kobalt nebeneinander (elektrolytisches Verfahren). *Z. analyt. Chem.* 1932, *88*, 431.

—: Über die Rührung des Bades durch Einblasen von Gas bei der Mikroanalyse. *Mikrochemie* 1932, *12*, 205.

—: Sur le dosage microélectrolytique du fer. *Chem. listy* 1932, *26*, 595.

B. Otta: Quelques exemples de métallographie pratique. *Chem. listy* 1932, *26*, 407. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

P. Pavlas: Rychlé, přibližné určení invertního cukru v surovém cukru (Eine schnelle Methode zur annähernden Bestimmung des Invertzuckergehaltes in Rohrzuckern.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 45. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 272.

F. Pavlíček: A study of the formation and structure of different kinds of coke. *Hornický věstník* 1932, *14*, 209, 228, 241, 259.

M. Pavlík: Spectre d'absorption du trinitrotoluène. *Chem. listy* 1932, *26*, 395. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Étude électrochimique de la stabilité des explosifs. *Chem. listy* 1932, *26*, 420. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

F. Perna: A contribution to the estimation of Berlin blue in the gas purifying mass according to Knublauch. Combined method of Knublauch and Feld. *Plyn a voda* 1932, *12*, 131.

E. Petráček: The liberation of oxygen from "Ichtoxyl". *Č. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 265.

F. Pobořil: Four-phase plane in the system *Fe-C-Si*. *Chem. obzor* 1933, *8*, 22.

J. Polák: Chemie v domácnosti. (Household Chemistry.) Praha 1932, pp. 136.

V. Prelog: Sur l'acide oléanolique (sapogénine de la betterave à sucre). II. *Collection* 1933, *5*, 165.

—: Prof. Emil Votoček. *Arhiv hemiju* 1932, *6*, 152.

R. Procházka: Sur un nouveau procédé d'épuration de l'eau à la station de Podolí. (Conférence.) *Chem. listy* 1932, *26*, 237.

—: Étude du processus de coagulation dans l'eau par le coagulographe. *Chem. listy* 1932, *26*, 395. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

B. Ptáček: A fourth principle of thermodynamics? *Chem. obzor* 1933, *8*, 91.

O. Quadrat, A. Benda et J. Koritta: La perlite dans la fonte malléable. *Chem. listy* 1932, *26*, 409. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— et M. Pilz: L'azote dans le procédé Thomas. *Chem. listy* 1926, *26*, 409. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— et R. Pospíšil: Étude dilatométrique d'un alliage d'aluminium. Sur un nouveau dilatomètre différentiel. *Chem. listy* 1932, *26*, 408. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

O. Reiss: Vztah mezi složením a zabarvováním cukerných roztoků při zahřívání. (Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und der Verhärzung von Zuckerlösungen beim Erwärmen.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 9. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 90.

—: Srovnání zabarvení cukerných roztoků a šťav při zahřívání a při odpařování. (Vergleichung der Verfärbung von Zuckerlösungen und Säften beim Erwärmen und Abdampfen.) *Listy cukrov.* 1933, *51*, 193. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 361.

Z. Rektořík: Dosage volumétrique du plomb dans les solutions de sous-acétate de plomb. *Č. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 241.

—: Contribution à l'étude du dosage de la morphine dans l'opium et ses préparations officinales. *Č. čs. lékárnictva* 1932, *12*, 285.

J. Rosický: L'évolution de nos connaissances sur la vitamine *D*. (Revue.) *Č. čs. lékárnictva* 1933, *8*, 226.

A. Růžička et B. G. Šimek: L'amélioration du lignite par traitement à la vapeur sous pression. *Chem. listy* 1932, *26*, 400. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

L. Rybáček: L'influence du perborate sodique sur la glycérine. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 41.

F. Rybář: Quelques médicaments nouveaux d'origine inorganique. (Conférence.) *Č. čs. lékárnictva* 1933, *8*, 197.

F. Schacherl: Influenza del tetracloruro di carbonio e dell'ossicloruro di fosforo sulla pressione massima d'ossigeno a cui incomincia la chimiluminiscenza del fosforo bianco. *Gazetta* 1932, *62*, 610.

—: Sulla riduzione dell'ossido di zinco con idrogeno. *Gazetta* 1932, *62*, 839.

V. Schneider and V. Kubelka: New manufacturing method of the alkaline nitrates. *Chem. obzor* 1932, *7*, 244.

F. Schulz et J. Prunet: Sur les phénols cristallisables des goudrons de lignite. *Collection* 1932, *4*, 531.

L. Schwaer: Reduction of unsaturated organic acids on the dropping mercury kathode. *Chem. listy* 1932, *26*, 485.

—: L'examen polarographique de la pureté de quelques préparations. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *8*, 213.

Ch. Slonin and Z. Herrmann: Contribution to the explanation of the course of purification of surface water with special respect to the use of aluminium sulfate. *Chem. obzor* 1933, *8*, 45, 64.

— , —: Contribution to the removal of silicic acid from feed water. *Chem. obzor* 1933, *8*, 134.

L. Smolík: The buffer capacity of the soils and the colloidal clay. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1932, *8*, 493.

—: The chemical composition of the colloidal clay with regard to the chemical composition of the soil. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1932, *8*, 593.

—: A contribution to the chemism of the colloidal clays from podsols. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1932, *8*, 744.

—: A study on soil colloids. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1932, *8*, 750.

—: A contribution to the lyosorption of soils in organic liquids. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1933, *9*, 25.

—: A contribution to the chemism of manganese in soils. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1933, *9*, 134.

—: A contribution to the chemical composition of the organic matter in the forest soils. (A preliminary note.) *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1933, *9*, 304.

L. Smolík: A contribution to the question of the Fe'''-sorption by the soils. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1933, *9*, 409.

V. Staněk und T. Nemes: Eine mikroanalytische Methode zur Identifizierung organischer Stoffe. *Chem.-Ztg.* 1932, *56*, 285.

— , —: On microchemical titration of iodides, incidentally in presence of other halogens. *Chem. obzor* 1933, *8*, 21.

— a P. Pavlas: Další studie o zabarvování šťav při odpařování. Vliv alkality, vzduchu a železa na šťávy sířené i nesířené. (Eine weitere Studie über die Saftfärbung beim Verkochen. Einfluß der Alkalität, der Luft und des Eisens auf geschwefelte und ungeschwefelte Säfte.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 368. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 81.

Z. Stefan: Influence de la conductibilité thermique des métaux et leur emploi dans l'industrie chimique, en particulier dans la fabrication des acides et des explosifs. *Chem. listy* 1932, *26*, 420. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

B. Stehlík: Volumetric estimation of molybdenum by potentiometric oxidation of the quinque- to the sexivalent state with ceric sulphate or potassium permanganate. *Collection* 1932, *4*, 418. *Chem. listy* 1932, *26*, 533.

—: New elements virginium and alabamine. (A review.) *Příroda* 1932, *15*, 194.

—: Emil Votoček. Bibliographie des travaux scientifiques. Bibliography of scientific communications. *Collection* 1932, *4*, 377.

—: Pseudoatoms. (A review.) *Příroda* 1933, *16*.

—: Profil scientifique du Nobel-laureate de 1932 pour la chimie. (Conférence.) *Chem. listy* 1933, *27*, 199, 223.

J. Šána: Odstraňování elektrolytů směsí aktivních uhlí ze zředěných roztoků různých solí. (Die Entfernung von Elektrolyten mittels Gemischen von Aktivkohlen aus verdünnten Lösungen verschiedener Salze.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 339. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 121.

K. Šandera: Application of the conductometry in the technical chemistry. (A lecture.) *Chem. obzor* 1932, *7*, 173.

—: Analyse of organic liquids by means of conductometric method. *Chem. obzor* 1932, *7*, 268. *Chem. listy* 1932, *26*, 394. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

—: Cristallisation du sucre de betterave. *Chem. listy* 1932, *26*, 426. *Listy cukrov.* 1932, *51*, 125. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 333. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

K. Šandera: O odbarvování cukerných roztoků v polarimetrii aktivním uhlím. (Über die Entfärbung von Zuckerlösungen in der Polarimetrie mit aktiver Kohle.) *Listy cukrov.* 1933, *51*, 233. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 294.

— a A. Mirčev: Pěnivost cukerných roztoků. (Schaumbildung von Zuckerlösungen.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 83. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 286.

— and V. Novák: A rapid conductometric method for detecting chemical preparation of the cocoa powder. *Chem. obzor* 1933, *8*, 49.

— a Šámal: Poznámky k metodice konduktometrického určování afinovatelnosti surových cukrů. (Bemerkungen zur Methodik der konduktometrischen Affinierbarkeitsbestimmung von Rohrzucker.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 409. *Z. Zuckerind.* 1932, *57*, 57.

J. Šatava: 70ième anniversaire du Dr. ing. Hrach. *Chem. listy* 1933, *27*, 193.

— et P. Řach: Le trihexosane et le dextrinose dans la fabrication de la bière. *Chem. listy* 1932, *26*, 428 *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Šebor: Déduction théorique de la loi de dilution de J. H. van't Hoff. *Chem. listy* 1932, *26*, 234.

B. G. Šimek: Determination of bituminous substances in the producer brown coal tar. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *3*, 99.

—: Determination of the softening point of the coal tar pitchs and asphalts. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *3*, 117.

—: Determination of the paraffine content of brown-coal tar. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *4*, 197. *Teer u. Bitumen* 1932, *30*, 305.

—: Calculation of the heat exchange correction in the calorimetry of combustibles. *Hornický věstník* 1932, *14*, 264.

— and Z. Beránek: Refractometric determination of naphthalene. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *4*, 182.

— and R. Kassler: Analysis of small quantities of volatile material by determination of the vapour pressure and molecular weight during distillation. *J. Amer. Chem. Soc.* 1932, *54*, 3962.

— , —: Form, in which water exists in coals. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *3*, 129.

— et J. Ludmila: Extraction électrochimique des acides humiques du charbon. *Chem. listy* 1932, *26*, 399. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— , — and B. Štanclová: The determination of moisture in coal. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *4*, 213.

J. Šimek: Einfluß einiger absorbierten Kationen auf die Menge des physikalischen Tones. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1933, *9*, 109.

V. Škola: Système Al_2O_3-TiO_2-SiO_2. *Chem. listy* 1932, *26*, 416. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

S. Škramovský: An apparatus for automatic registration of dehydration with increasing temperature. *Collection* 1933, *5*, 6. *Chem. listy* 1932, *26*, 521.

—: Emploi de l'acide salicylique comme étalon acidimétrique. *Collection* 1933, *5*, 143.

I. Šlendyk und P. Herasymenko: Wasserstoffüberspannung an Quecksilberkathoden in Gegenwart kleiner Mengen von Platin. *Z. physikal. Chem.* 1932, *A 162*, 223.

J. Špaček: Rhenium and its compounds. (A review.) *Příroda* 1932, *25*, No 5.

J. Šplíchal, J. Šána et R. Jirkovský: Étude physicochimique des eaux de mine de Příbram. *Chem. listy* 1932, *26*, 396. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

J. Šťastný: Butylenglycol als Produkt der Gärung. *Věstník čs. akad. zeměděl.* 1932, *8*, 687.

J. Štěrba-Böhm et A. Dorabialska: Sur une propriété inconnue des composés de certains éléments chimiques. *Collection* 1933, *5*, 233. *Roczniki chem.* 1932, *12*, 875.

E. Švagr et V. Štolc: Harmine. *Chem. listy* 1932, *26*, 476.

M. Tokuoka: Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXVII. The electro-reduction and estimation of nitrates and nitrites. *Collection* 1932, *4*, 444.

O. Tomíček: Progrès de l'analyse chimique et sa répercussion sur les méthodes du contrôle des médicaments. (Revue.) *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 9.

—: Les méthodes de l'analyse chimique dans les pharmacopées. (Conférence.) *Č. čs. lékárnictva* 1933, *13*, 124.

— und K. Komárek: Zur gewichtsanalytischen Kobaltbestimmung durch Dinitrosoresorcinol. *Z. analyt. Chem.* 1932, *91*, 90. *Chem. listy* 1932, *26*, 515.

— et Z. Rektořík: Sur le dosage argentométrique des nitroprussiates. *Collection* 1933, *5*, 129. *Chem. listy* 1933, *27*, 297.

— et R. Uzel: La recherche de l'iode et son dosage dans les eaux potables de Bohême. *Č. čs. lékárnictva* 1933, *8*, 193.

H. Tropsch and G. G. Šimek: Thermal decomposition of the bohemian producer brown-coal tar. *Zpr. úst. pro věd. výzkum uhlí* 1932, *3*, 79.

J. Trtílek: Diphenylcarbazide as indicator in the mercurimetry. *Chem. obzor* 1933, *8*, 3.

O. Turek: Décomposition thermique du trinitrotriazidobenzène et d'autres polynitropolyazidobenzènes. *Chem. listy* 1932, *26*, 417. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

V. Úlehla and V. Morávek: Properties of the cell membrane. II. The reed-membrane and its permeability for glucose, saccharose and raffinose. *Příroda* 1933, *26*.

F. Ulrich: Neuere Ergebnisse der naturwissenschaftlichen Erkundung der Mineralquellen von Luhačovice. *Věstník balneolog. a klimatolog. spol.* 1933, *13*, No 1.

R. Uzel: Contribution au dosage colorimétrique des azotites dans les eaux. *Collection* 1933, *5*, 139.

A. Vacín: Anticorrosive steels in the chemical industry. *Chem. obzor* 1932, *7*, 199.

E. Valenta et F. Pobořil: Influence du silicium sur les points critiques et sur la constitution des alliages de chrome. *Chem. listy* 1932, *26*, 408. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

F. Valentin: Sur un nouvel anhydrogalactose. *Chem. listy* 1933, *27*, 147, 169.

F. Vaniš: Réactions ayant lieu pendant la fusion de la fonte. *Chem. listy* 1932, *26*, 410. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

A. Vašíček: Le potentiel électrocinétique d'un diaphragme céramique. *Chem. listy* 1932, *26*, 503.

—: Sur la constante diélectrique des solutions. (Revue.) *Chem. listy* 1933, *27*, 174, 202, 225.

J. Velíšek: A propos des électrodes de calcium du 3ième ordre. *Chem. listy* 1933, *27*, 3.

—: Progrès de l'alchimie moderne. (Revue.) *Chem. listy* 1933, *27*, 66, 84.

— and A. Vašíček: Electro-osmosis on a ceramic diaphragm in aqueous solutions of some alkali halides. *Collection* 1932, *4*, 428.

— , —: Contribution à l'étude de l'électroosmose sur les diaphragmes céramiques dans les solutions aqueuses de chlorure de potassium. *Chem. listy* 1932, *26*, 507.

— , —: On the calcium electrodes of the third order. *Collection* 1933, *5*, 10.

J. Velíšek and A. Vašíček: On the use of calcium electrodes of the third order in medicine. *Č. čs. lékařů* 1933, *No 20.*

V. Veselý: Scientific work of prof. Emil Votoček. *Chem. listy* 1932, *26*, 435.

— et L. K. Chudožilov: Sur la détermination de l'insaponifiable dans les corps gras. *Chem. listy* 1932, *26*, 423. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— and F. Štursa: Use of lithium in substituting halogens by methyl-groups in the naphthalene nucleus. *Chem. listy* 1932, *26*, 495.

— , —: Preparation of the trimethyl-naphthalenes from 2.6-dimethyl-naphthalene. *Chem. listy* 1932, *26*, 490.

— , —: Sur les matières colorantes azoïques dérivées des 2-naphtols bromés. *Chem. listy* 1933, *27*, 126.

— , —: Sur le l-méthyl-7-naphtol. *Collection* 1933, *5*, 170.

V. Vítek: Détermination polarographique de l'oxygène dans les gaz industriels et dans l'eau. *Chem. listy* 1932, *26*, 393. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

A. K. Vlček: Contribution to the genesis and discussion of the phase rule. *Chem. obzor* 1933, *8*, 86.

— et K. Teige: Sur deux phases coexistantes. *Chem. listy* 1932, *26*, 65, 89, 116, 161, 195, 257, 281, 568, 597, 614; 1933, *27*, 8.

J. Vondrák: Manitové kysání řepového krmiva. (Die Mannitgärung verschiedener Rübenfutter.) *Listy cukrov.* 1932, *51*, 61. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 317.

—: Studie o difusi. (Studie über die Diffusion.) *Listy cukrov.* 1933, *51*, 185. *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 301.

—: Über Feuchtwerden von Kristallzucker im Magazin. (Ein Vortrag.) *Z. Zuckerind.* 1933, *57*, 159, 167.

— a F. Neuwirth: Inverse zvlhlé rafinády účinkem některých mikrobů. (Inversion feucht gewordener Raffinade durch mikroskopische Pilze.) *Listy cukrov.* 1932, *50*, 371. *Z. Zuckerind.* 1932, *17*, 25.

E. Votoček et S. Malachta: Sur la cellulose de la fibre de papyrus. *Chem. listy* 1932, *26*, 424. *Compt. rend. 12e congr. chim. ind. Prague* 1932.

— et F. Valentin: Synthèse des phénoéthylpyrazolones. *Collection* 1933, *5*, 84.

O. Weinstein: A note on the berginization of paraffine. *Chem. obzor* 1933, *8*, 42.

Vychází měsíčně. — Odp. redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský. Tiskne „Politika" v Praze. — Novinová sazba povolena řed. pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

LA TRIBOLUMINESCENCE DES HALOGÉNURES MERCUREUX

par J. H. KŘEPELKA et D. F. NOVOTNÝ.*)

Lors de la préparation du chlorure mercureux pur et parfaitement sec en vue d'expériences photochimiques nous avons trouvé qu'il présentait la triboluminescence, phénomène qui n'avait pas été constaté jusque là chez ce sel. Notre produit a été préparé, en suivant les indications de Schmidt[1]) modifiées par R. Varet, par précipitation à la lumière inactinique, en vases de sûreté en verre jaune, du chlorure de potassium pur (Kahlbaum pro analysi) par de l'azotate mercureux (Merck pro analysi). Après des décantations répétées, il a été recueilli dans un creuset de filtration Schott en verre, lavé à l'eau froide jusqu'à plus de réaction d'ion *Cl'* ni *H'*, puis séché, à l'obscurité et à 108°, pendant plusieurs heures. Le creuset avec son contenu a ensuite été abandonné pendant 48 heures dans un dessiccateur muni de chlorure de calcium. Lorsque la poudre amorphe ainsi obtenue fut remuée par une baguette de verre sèche, on put observer, à la lumière rouge tamisée, une scintillation assez intense aux endroits où la baguette touchait le chlorure mercureux. Après un temps très court, de 3 à 5 secondes environ, le phénomène disparut complètement sans pouvoir être reproduit, pas même par agitation intense. Tout d'abord, nous ramenions le phénomène à l'influence de l'humidité atmosphérique, notamment pour cette raison qu'il réapparaissait avec la même intensité après un séjour ultérieur du sel au dessiccateur et agitation avec une *autre* baguette. Ici encore, il disparaissait au bout de peu de temps. Pour étudier le phénomène, le creuset renfermant la substance a été introduit dans un dessiccateur à vide à tubulure latérale par laquelle passait un bouchon de caoutchouc portant une baguette de verre. Ce dispositif permettait d'agiter la substance dans une atmosphère parfaitement sèche. L'expérience a toutefois montré que la durée de la „scintillation" n'en subit aucune prolongation. Nous avons constaté en outre que si l'agitation

*) Mémoire présenté à la Česká Akademie věd a umění (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 10 novembre 1932.

à l'air, c'est-à-dire sans emploi d'un dessiccateur, est successivement opérée à l'aide de plusieurs baguettes sèches, aucune des scintillations obtenues ne dépasse la courte durée initiale et qu'on n'arrive pas à la prolonger. Finalement, l'observation qu'il suffit d'essuyer au moyen d'une toile sèche ou une peau la baguette ayant déjà provoqué la scintillation, pour lui conférer de nouveau cette aptitude, montra clairement que la cause de la disparition rapide de la scintillation réside en ce que, pendant l'agitation, le bout de la baguette se recouvre d'une faible couche de chlorure mercureux.

Une baguette propre ne manque jamais à provoquer la scintillation d'un produit donné. En poursuivant nos essais nous nous sommes assurés que ce curieux phénomène ne se laisse pas expliquer de la même manière dans tous les cas, et nous avons été obligés de chercher des analogies chez d'autres luminescences similaires. C'est ainsi que nous avons été amené à étudier, dans des conditions analogues, la triboluminescence ou cristalloluminescence qui prend naissance lors du broyage du glucose et de l'azotate d'uranyle. Nous avons constaté, par exemple, que le glucose finement pulvérisé (dans un mortier d'agate) présente un phénomène analogue, quoique avec moins de rapidité.

Peût-être doit-on attribuer cette différence au fait que les menues particules du calomel amorphe ou microcristallin adhèrent beaucoup mieux à la baguette que les fragments relativement gros des cristaux du sucre. L'azotate d'uranyle finement pulvérisé se comportait de même. Ces analogies peuvent donc, tout au moins partiellement, fournir l'explication de l'origine du phénomène observé. Nous nous sommes occupés de la question, d'une manière plus approfondie, lors de l'étude de l'influence de la forme cristalline sur l'intensité de l'oscillation.

De la manière signalée nous avons fixé le mode opératoire qu'il faut employer pour reproduire le phénomène à volonté.

D'autres essais avaient pour but de déterminer:

A) les propriétés des radiations observées,

B) leur origine,

C) les facteurs extérieurs par lesquels elles sont essentiellement influencées.

A. Propriétés de la triboluminescence.

1. *La teinte* se rapproche beaucoup du blanc et possède une faible nuance verte. Pour déterminer plus exactement la composition de la

radiation observée, une analyse spectrale d'information a été faite. Tout d'abord, on a opéré par voie visuelle avec un spectroscope Zeiss à vision directe et un simple appareil à prisme. L'observation était considérablement entravée par le peu d'intensité de la scintillation et la manière intermittante et peu commode de son excitation par agitation. Au cours de longues expériences, faites à l'obscurité parfaite, le spectre a été entrevu plusieurs fois, il est vrai seulement pour un instant. *Il paraît vraisemblable que la radiation observée présente un spectre continu, tout au moins peut-on dire presque avec certitude que ce n'est pas un spectre de raies.*

Les essais faits pour saisir le spectre par voie photographique présentaient encore plus de difficultés. Notre dispositif, simple en somme, se composait d'un spectroscope à prisme de dispersion peu considérable; une chambre photographique à ouverture relativement considérable (f: 3·5) était substitué au collecteur. Bien que le temps de pose eut été prolongé jusqu'à 2 heures, la moindre trace de spectre n'a pu être constatée.

2. *L'intensité* varie d'une manière extraordinaire et dépend d'une foule de facteurs extérieurs (température, traces d'humidité, traces de corps étrangers, milieu dans lequel la substance est conservée, forme cristalline, éclairage, pression, etc.). L'intensité maximum s'obtenait constamment avec un produit précipité à l'état d'une très fine poudre amorphe et parfaitement desséchée ensuite.

Par suite de l'inconstance considérable du phénomène et de son peu de durée, l'intensité n'a pu être déterminée photométriquement; elle n'atteint certainement qu'une faible fraction d'une bougie normale, mais dans les cas favorables elle dépasse celle des phénomènes de phosphorescence connus (sulfures des métaux du deuxième groupe dans le système périodique, triboluminescence du sucre, etc.). A ces faibles intensités il a été nécessaire de tenir compte de la sensibilité individuelle de l'œil. Pour obtenir des résultats comparables, l'observation de l'intensité a régulièrement été faite à l'obscurité complète. En vue de l'accommodation de l'œil, la première mesure n'a été effectuée que 7 minutes après l'extinction de la lumière.

3. *L'action sur la plaque photographique* a été étudiée par une série d'expériences dont l'exécution ne différait que par l'arrangement permettant d'envoyer la radiation sur la plaque avec le maximum d'intensité, en évitant l'absorption par tout milieu étranger.

Dans les premiers essais négatifs la plaque a été impressionnée de manière directe, c'est-à-dire par la scintillation traversant les parois en verre

du creuset de filtration. L'impression consistait en 50 courts éclairages partiels provoqués en agitant, au moyen d'une baguette tenue propre, aussi longtemps qu'une scintillation se laissait observer. Plus tard, nous photographiions, d'en haut, le creuset entier au cours de la scintillation (appareil Schneider, Xenar, $f = 15$ centimètres, ouverture relative $f : 3{\cdot}5$) et cela à double distance focale (image de même grandeur que l'objet). L'agitation était opérée par une baguette en verre coudée de manière à permettre à la radiation d'entrer directement dans l'objectif. Le temps de pose a été notablement prolongé. Il est vrai qu'après développement il n'a pas été possible de trouver une image du creuset illuminé, mais le noircissement de la plaque révélait nettement l'effet de la radiation.

Enfin, nous avons essayé d'impressionner une plaque sensible d'une façon analogue, mais directement, c'est-à-dire sans employer d'appareil photographique. Pour cela, la plaque a été fixée immédiatement sur le creuset, et l'agitation a été effectuée, ici aussi, à l'aide d'une baguette recourbée. Le développement de l'épreuve négative a montré que les radiations en question sont absorbées dans une large mesure par le verre, car, outre la tache foncée produite au voisinage immédiat du creuset, la surface restante de la plaque n'a été impressionnée que très faiblement. C'est à peine si un voile optique a pu être constaté.

Les essais signalés ont mis en évidence: 1. *que le rayonnement composant la scintillation des halogénures mercureux impressionne la plaque photographique:* 2. *qu'il renferme des rayons actifs à onde courte qui sont absorbés par le verre.*

4. La scintillation observée a pour caractère essentiel d'*être limitée aux halogénures mercureux et mercuriques*, c'est-à-dire au chlorure, bromure et iodure mercureux, aux chlorure et bromure mercuriques. Le fluorure et l'iodure mercuriques (ce dernier sous ces deux états allotropiques), par contre, ne donnent aucune scintillation. Le chlorure mercureux nécessaire a été préparé de la manière signalée plus haut, le bromure mercureux, par précipitation analogue, l'iodure mercureux, de même, par double décomposition d'un iodure et d'une solution acide d'azotate mercureux. Le chlorure mercurique a été employé sous forme d'un produit pur Kahlbaum ou encore préparé par dissolution d'oxyde de mercure pur (forme jaune) dans l'acide chlorhydrique concentré et évaporation à sec de la solution obtenue. Le bromure mercurique pur a été préparé de manière analogue en dissolvant l'oxyde de mercure dans de l'acide bromhydrique redistillé. Pour obtenir ce dernier directement à l'état pur, c'est-à-dire exempt

de brome libre, on a distillé le mélange résultant de l'hydrolyse du tribromure de phosphore. L'iodure mercurique (à l'état rouge) a été préparé, d'une part, par voie sèche en triturant de l'iode avec du mercure redistillé, d'autre part, par voie humide, c'est-à-dire par précipitation avec sublimation ultérieure. Pour préparer le fluorure, nous dissolvions l'oxyde de mercure dans l'acide fluorhydrique concentré. Afin d'éviter l'hydrolyse, le produit blanc a été immédiatement séparé des eaux mères et lavé, d'abord à l'acide fluorhydrique, puis, après décantation réitérée, au moyen d'éther éthylique sec. Le produit a été placé ensuite dans un dessiccateur où l'on a fait le vide jusqu'à complète élimination de l'éther. Tous nos produits, aussi purs que possibles, ont été étudiés dans des conditions égales, c'est-à-dire pour une même durée de dessiccation (24 heures à 180° et 24 heures de séjour au dessiccateur) et pour un même temps d'accommodation accordé à l'œil de l'observateur. On a constaté que pour les divers produits l'intensité ne varie pas si toutes les autres conditions (surtout la dispersion et la forme cristalline) restent les mêmes.

Aucun parmi les autres composés de mercure un peu accessibles n'a présenté le phénomène de la scintillation. Voici l'énumération des sels qui ont donné ce résultat négatif: HgO, $HgNO_3$, $HgSO_4$, $HgI_2 . NH_4Cl$, Hg_2CrO_4, $Hg(CN)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $2\,HgO . HgSO_4$, $HgCl_2 . 2\,NH_4Cl . H_2O$, $Hg_2NH_2NO_3$, $HgCl_2 . NH_4Cl$, HgS (les deux formes), $Hg_2SO_4 . Hg_3(PO_4)_2$, Hg_2O, $Hg(NH_3)_2Cl_2$, $HgCl_2 . 2\,HgS$, $NH_2 . HgCl$.

Outre les composés du mercure nous avons soumis à l'étude ceux des éléments apparenté au mercure.

Notre attention a surtout été dirigée sur l'argent. Des essais analogues ont été faits avec certains composés du cuivre (chlorure cuivreux) et de l'or (protochlorure et trichlorure). Avec les sels thalleux, offrant une ressemblance frappante avec les sels mercureux, quelques expériences ont également été effectuées (azotate, chlorure).

Enfin, c'était le tour des éléments plus électronégatifs du deuxième groupe dans le système périodique, du zinc et du cadmium, chez lesquels nous avons étudié principalement les chlorures et les bromures. Chez aucun de ces éléments nous n'avons pu constater une scintillation *analogue* à celle du mercure. On ne saurait affirmer avec certitude qu'elle n'existe point, mais dans les conditions de nos expériences il a été impossible de la constater visuellement.

En ce qui concerne les autres éléments du deuxième groupe, leur étude fera l'objet de recherches ultérieures.

Le mercure seul ne présente pas non plus de scintillation du genre observé. Au cours de notre recherche, si quelqu'un des corps étudiés montrait la „scintillation", tout au moins à un degré moindre, la cause a toujours pu être ramenée à la présence de traces d'un halogénure provenant de la préparation du produit, ou bien à la formation ultérieure par dédoublement d'un composé instable (sels complexes à base de chlorure mercurique). Ces cas se sont présentés principalement chez le cyanure et sulfure (à l'état rouge) mercuriques, le chlorure de mercuri-ammonium ($HgCl_2 . 2 NH_4Cl . H_2O$), et d'autres. Mais dans tous ces cas on a pu, par purification soignée, obtenir des corps purs privés de scintillation.

Une circonstance nous frappait toutefois, c'est que même des produits très purs de sublimé corrosif et de bromure mercurique, tant qu'ils n'avaient été séché qu'au dessiccateur à la température ordinaire, présentaient une scintillation relativement très faible. En effet, la dessiccation à 110°, prolongée à 24 heures, a eu pour effet une augmentation notable de la scintillation, de sorte que son intensité atteignait celle des autres corps étudiés, notamment celle du calomel. Ce dernier toutefois, même quand il n'avait pas subi une si parfaite dessiccation, offrait une scintillation très considérable. Ce ne furent que les expériences effectuées plus tard avec la fluorescence en lumière ultraviolette qui mirent en évidence que *la scintillation est une propriété caractéristique des seuls halogénures du mercure monovalent; les composés du mercure bivalent paraissent la présenter seulement quand ils sont souillés de composés mercureux, même si ces derniers s'y trouvent en proportion extrêmement faible.*

5. *Induction.* Voici un autre caractère intéressant de la scintillation en question. C'est le fait que dans certains cas elle n'apparaît pas dès le début, mais seulement après un temps déterminé. Mais une fois produite, elle réapparaît constamment et cela avec une intensité croissant jusqu'à une certaine mesure. La période initiale, où il est impossible d'observer la scintillation, répond donc à une sorte *d'induction* dans le sens photochimique, sans qu'on soit autorisé pour cela d'assimiler ses causes à celles des cas classiques d'induction, celle du gaz chlorhydrique par exemple.

L'induction peut être nettement observée surtout quand la radiation est faible, comme c'est le cas pour certains produits d'iodure mercureux insuffisamment desséchés, si l'on opère en creusets métalliques, en mortier d'agate, et qu'on agite avec une baguette métallique. D'ailleurs, même dans les cas où il n'y a pas d'induction, il

arrive que l'intensité initiale s'accroît pendant un certain temps, plus ou moins long, avant d'atteindre son maximum. Il est difficile de donner dès maintenant une explication plausible de cette induction, mais on peut soutenir avec certitude son existence. Les objections qui rameneraient le phénomène à une accommodation insuffisante de l'œil, sont faciles à réfuter, car les 7 minutes ordinairement réservées à l'accommodation suffisaient dans la plupart des cas. De même le fait que, toutes autres conditions d'agitation égales d'ailleurs, l'intensité allait souvent en croissant, démontre que l'excitation de la substance par agitation fait accroître son aptitude à la triboluminescence.

B. Origine de la radiation observée.

Dès le début, il était absolument évident qu'on était en présence d'un phénomène de luminescence. Or, la température de la substance ne subissait aucun accroissement au cours de l'agitation, elle n'a donc pu atteindre nulle part des valeurs telles qu'une radiation thermique normale ait pu prendre naissance.

Il ne restait donc plus qu'à établir la *nature* de la luminescence. Les caractères observés jusqu'ici permettaient, dès le début, de conclure à l'existence d'une cristalloluminescence ou d'une triboluminescence, il est vrai seulement dans le cas où serait exclu un phénomène tout à fait différent, à savoir la naissance d'une charge statique électrique due au frottement d'un corps contre le milieu qui l'entoure et donnant lieu à une décharge scintillante. Pour qu'il soit possible de désigner la triboluminescence comme seule vraie cause du phénomène observé, nous nous sommes attachés à exclure d'abord l'existence de la cristalloluminescence et des charges électriques, et après seulement celle des autres espèces de radiation.

1. *Exclusion de la cristalloluminescence.* La radiation observée n'apparaît jamais *spontanément*, mais est due à une impulsion extérieure (frottement par une baguette, broyage des cristaux dans un mortier). La formation des menues particules de calomel ou de bromure mercureux lors de la précipitation à l'obscurité parfaite n'est accompagnée d'aucun rayonnement visible, de même la cristallisation des halogénures mercureux dans leurs solutions aqueuses chaudes ne produit de luminescence ni lors d'un refroidissement lent ni lors d'un refroidissement brusque, donc dans des conditions où les dimensions des cristaux peuvent varier dans des limites considérables. Il n'en va pas autrement si l'on imprime des mouvements aux cristaux qui

viennent de se former ou qu'on les fait heurter contre les parois du vase: aucune luminescence n'a lieu. De même le passage brusque du calomel amorphe ou microcristallin à l'état macrocristallin, tel qu'on le réalise par refroidissement à l'aide de l'air liquide, donne des résultats absolument négatifs.

Les faits qu'on vient de signaler et l'expérience acquise en étudiant l'influence exercée par le degré de division (voir plus bas) permettent d'affirmer que dans le cas qui nous occupe, *il ne s'agit pas de cristallo-luminescence.*

2. *Exclusion d'une charge électrique.* Des soins particuliers ont été apportés à cette preuve négative. Un essai témoin opéré, avec un creuset en verre vide et une baguette propre, a donné un résultat tout à fait négatif. Ce sont donc les composés de mercure qui jouent ici un rôle décisif. La question de savoir si la présence du verre (mauvais conducteur de l'électricité et qui acquiert aisément des charges électriques par frottement) est nécessaire, a été décidée par la constatation que la „scintillation" a lieu aussi en creusets de verre poli ou de porcelaine, en mortier d'agate, voire même en creuset de fer ou de platine. Il est sans importance si le creuset est parfaitement isolé au point de vue électrique ou qu'il soit mise à la terre. L'intensité observée est la même dans tous ces cas.

La matière dont est confectionnée la baguette, ne joue pas non plus un rôle important. La scintillation se produit indifféremment en employant des baguettes métalliques (laiton, platine), en porcelaine, en bois, en charbon, en ébonite, etc., il est vrai que souvent avec une intensité très faible. De même si l'on opère avec un creuset de fer ou de platine, l'intensité de la scintillation est assez faible par rapport à celle observée avec un creuset en verre, ajoutons qu'avec un creuset de fer elle est supérieure à celle qu'on trouve dans le cas du platine. La cause doit sans doute être cherchée dans l'irrégularité (rugosité) de la surface, à moins qu'il ne s'agisse d'une influence d'ordre chimique (catalytique). Autre observation importante: la charge statique éventuelle, née sur la baguette en verre lors du frottement par le linge, ne saurait jouer aucun rôle, car la scintillation apparaît même alors que la baguette en est parfaitement privée avant de s'en servir (par le contact de la main ou le passage dans une flamme). Ni l'isolement ni la mise à la terre des baguettes n'ont révélé la moindre influence. On a même essayé un mélange de chlorure mercureux et de mercure métallique (dont 100 parties renfermaient plus de 50 parties de ce dernier). Mais ce mélange, composé en majeure

partie de mercure libre, parfait conducteur de l'électricité, présentait lui aussi nettement le phénomène de la scintillation.

Le seul essai à résultat négatif était celui où l'on cherchait à produire la scintillation sur du chlorure mercureux emprisonné dans un creuset métallique (de platine), à l'aide d'une baguette métallique (en laiton). L'isolement, la grandeur de la pression, le degré de dessiccation et d'autres facteurs ont été exactement vérifiés sans que, dans aucun cas, on ait pu constater la moindre scintillation. Soulignons que dans ces essais le temps d'accommodation de l'œil a été prolongée jusqu'à 20 minutes.

Les expériences concluantes, faites pour vérifier une charge électrique éventuelle, ont été effectuées à l'aide d'un électromètre à feuilles sensible. L'appareil employé avait une capacité de 5 centimètres, une armature reliée à la terre, un bouchon de soufre fondu, une feuille d'aluminium. Sa sensibilité ressort du fait qu'un faible frottement de la baguette en verre par un linge sec suffisait pour produire une charge correspondant à un écart considérable sur l'échelle de l'électromètre. Les mesures ont été faites en lumière rouge tamisée, pour qu'on pût observer la feuille et, en même temps, contrôler l'intensité de la radiation; le produit étudié montrait, à l'obscurité, une scintillation très intense. Après l'activation de la substance, lorsque aucune radiation n'était plus perceptible, le bout de la baguette avec sa couche d'adhésion de chlorure mercureux a été approché de la tige de l'électroscope. On n'a jamais pu constater d'écart. Pour nous assurer que ce résultat négatif n'était pas dû à la neutralisation de la charge de la baguette par celle du corps adhérant, le contenu du creuset a été connecté, au moyen d'un fil métallique, avec l'électroscope. Pas même alors il n'a été possible de constater aucun écart.

Enfin, une même expérience a été effectuée en employant un creuset de verre avec mise à la terre d'une tige en laiton, et avec un creuset de platine qui, isolé lui-même, était connecté avec la feuille de l'électroscope. Cependant, l'expérience n'a révélé aucune charge. Ce qu'on vient de signaler suffit pour démontrer que l'effet de radiation observé n'est pas déterminé par une charge d'électricité statique produite par le frottement de deux milieux inégaux.

Les essais de scintillation faits dans l'air ionisé, qui empêcherait certainement la décharge par étincelles, ne sont pas non plus sans importance.

A du chlorure mercureux pur et sec, présentant une „scintillation" considérable, nous avons ajouté un excès de trioxyde d'uranium ren-

fermant du radium. La proportion du premier était de 0·2 *gr* pour 0·55 *gr* du dernier. Après un court séjour au dessiccateur on a procédé aux mesures. La scintillation persiste surtout aux endroits où le chlorure mercureux se trouve seul, tandis qu'elle n'apparaît pas dans le mélange. Cela n'est évidemment pas dû à l'ionisation de l'air, laquelle est sans doute considérable à l'intérieur du creuset, mais d'un corps étranger.

Une ionisation encore plus parfaite a été provoquée au moyen de produits très concentrés de chlorure de radium (jusqu'à 300 *mgr*) emprisonnés dans un verre de 0·5 *mm* environ d'épaisseur, de sorte que c'était principalement les rayons γ qui entraient en ligne de compte. Nous avons pu constater que la scintillation des sels mercureux a lieu même lorsque ces sources de radiations énergiques se trouvent à leur voisinage immédiat. Ajoutons que ces essais étaient fâcheusement gênés par la propre radiation du radium, forte celle-ci, et la fluorescence des sels mercureux. De même les produits irradiés par les rayons ultraviolets d'une lampe de quartz, subissent l'excitation par le frottement et émettent des radiations.

Toutefois, la preuve définitive a été fournie seulement lorsque nous avons réussi à produire la scintillation *à l'exclusion de tout milieu étranger* à constante diélectrique différente. Par sublimation rapide du chlorure mercureux pur il nous a été possible de préparer des morceaux compacts et solides de ce sel, épousant la forme du tube de sublimation et présentant une surface lisse. Si l'on frotte l'un contre l'autre deux produits pareils, il y a positivement triboluminescence. Faisons remarquer que les conditions de préparation des deux morceaux de substance étaient absolument identiques, de sorte que les deux produits ne pouvaient différer l'un de l'autre ni au point de vue physique ni au point de vue chimique. Le seul côté faible de ces expériences était peut-être la violence de la sublimation (à une température dépassant 300°). Dans ces conditions, en effet, le calomel subit déjà un dédoublement partiel avec formation de petites quantités de mercure, surtout lorsqu'on opère à la lumière. Mais les objections qu'on pourrait formuler à ce sujet, ont été détruites par une expérience ultérieure que voici:

Deux tubes capillaires à parois épaisses, recourbés de 180° au milieu et par lesquels on faisait circuler de l'eau froide, ont été recouverts, par sublimation à la même température 200°, d'une fine couche de chlorure mercureux. La volatilisation de ce dernier a été opérée, avec précaution, au moyen d'un bain d'huile dans lequel plongeait le vase

renfermant le produit pur et sec. La sublimation ne se faisait que très lentement et ce n'est qu'au bout de quelques jours que le dépôt présentait l'épaisseur suffisante. Lorsque les deux couches de fins cristaux ainsi obtenues furent légèrement frottées l'une contre l'autre, une scintillation nette se produisit.

L'ensemble de ces essais démontre que le *phénomène en question n'est nullement causé par une décharge électrique à étincelles.*

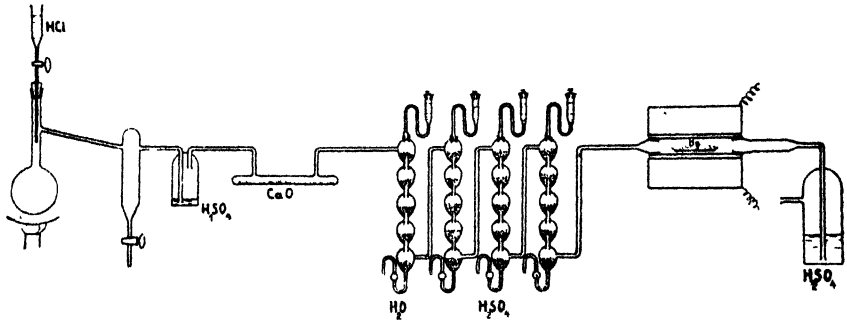
3. *Exclusion de la phosphorescence.* Pour décider si la scintillation n'est pas tout simplement une phosphorescence de courte durée, les produits fortement éclairés ont été observés visuellement, à l'obscurité, immédiatement après l'écartement de la source lumineuse. Il n'y a jamais eu de phosphorescence, que l'éclairage primaire fût constitué par la lumière solaire, les rayons ultraviolets ou en fin le rayonnement γ. Il n'a pas non plus été possible de déceler la phosphorescence par voie photographique. Dans ces essais, le temps de pose était de 48 heures et l'excitation a été plusieurs fois répétée.

Par ces moyens, simples en vérité, nous avons démontré que le *phénomène observé n'a rien à faire à la phosphorescence.*

4. *Rapport de la scintillation à la fluorescence en lumière ultraviolette.* Les travaux initiaux de Lehmann, mis au point, plus tard, par Wolf,[2]) portent principalement sur la fluorescence du chlorure et du bromure mercureux. Wiedemann[3]) mentionne, il est vrai, d'autres composés, mais opère uniquement dans le domaine des longueurs d'onde de la lumière visible. Suivant les observations de Wolf les halogénures mercuriques présentent, eux aussi, une faible fluorescence, mais seulement dans le cas d'une souillure par de faibles quantités de sels mercureux. Étant donné que la scintillation en question apparaît, elle aussi, avant tout avec les sels mercureux, alors qu'elle est beaucoup plus faible pour les sels mercuriques, on peut supposer que la „scintillation" du chlorure et du bromure mercuriques est due à de faibles traces de mercure monovalent.

Une comparaison rapide a fourni des résultats concordants et tout à fait intéressants. Le sublimé corrosif absolument pur (Merck pro analysi), soigneusement privé d'eau au dessiccateur et ne présentant qu'une scintillation insignifiante, montrait, en lumière ultraviolette, une fluorescence jaune extrêmement faible. De même le bromure mercureux préparé avec soin en creuset de verre et avec qui la scintillation se montrait non pas au sein de la substance elle-même mais seulement au rebord du creuset, a montré, en lumière ultraviolette, une fluorescence orangé très intense, ici encore au rebord du creuset

et au résidu du verre de montre, alors que l'intérieur restait obscur. Un bromure mercurique de préparation ancienne, présentant une scintillation intense, produisait une fluorescence aussi forte que le bromure mercureux pur. Il ressortait de ces essais préliminaires que dans le cas où l'on réussirait à préparer le sublimé corrosif à l'état de pureté complète, c'est-à-dire sans aucune trace de calomel, un tel produit ne présenterait ni scintillation ni fluorescence. Nous avons tâché de résoudre ce problème difficile par deux voies différentes dont l'une seulement nous a donné un résultat confirmatif, tandis que l'autre voie n'a pu être utilisée pour des circonstances imprévues.



Avant tout, nous avons effectué la synthèse du sublimé corrosif à partir du chlore parfaitement pur (préparé par les méthodes employées dans les déterminations des poids atomiques) et du mercure redistillé, pur et sec. Le dispositif employé ressort de la figure ci-dessus. Le chlore a été préparé en employant l'arrangement original décrit par J. Křepelka[4]) à propos de la synthèse du chlorure d'aluminium servant à établir le poids atomique de l'aluminium. Le chlore dégagé a été amené (avec emploi exclusif de tubes en verre et de rodages à l'émeri) dans un tube en verre dur où l'on avait placé une nacelle de porcelaine renfermant du mercure sec. Le tube en question portait une allonge en verre terminée par une fermeture à acide sulfurique. Avant d'être mis en marche, tout l'appareil a été soigneusement nettoyé, séché et assuré contre la rentrée de l'air extérieur. La synthèse a été opérée avec beaucoup de lenteur, à la température du laboratoire (20—22°), à l'obscurité complète. Le produit formé a été transféré, rapidement et au sein d'une atmosphère inerte et sèche, dans un creuset de platine, puis examiné dans un dessiccateur à vide. Il montrait une scintillation nette et une forte fluorescence jaune. D'après notre expérience il était donc considérablement souillé de calomel.

Pour contrôler ce résultat, une analyse du produit a été faite et qui n'y révéla que 68·87 %, le reste était constitué par du chlorure mercureux et du mercure finement divisé. Ce résultat, bien qu'il ne donne pas de réponse affirmative à la question posée plus haut, n'est toutefois pas sans importance. Il montre, en effet, que la *préparation du chlorure mercurique pur à partir de ses éléments ne se laisse réaliser pas même alors qu'on opère à basse température, à l'exclusion de la lumière et en milieu parfaitement sec.*

Dans le deuxième essai, nous avons recristallisé avec beaucoup de soin le sublimé corrosif Merck (pro analysi) pour le débarrasser des traces de calomel. En suivant les indications de Wolf nous avons cherché à éliminer, dans la recristallisation, l'influence 1° de la température (le chlorure mercurique sec commence, en effet, à sublimer dès 80° avec dédoublement partiel en chlorure mercureux), 2° de la lumière (les solutions de chlorure mercurique sont instables) et, enfin, 3° de l'alcalinité du verre. Dans une capsule de quartz, soigneusement nettoyée, on a préparé, à la lumière inactinique, une solution saturée à 40°. Celle-ci a été passée, par un filtre en porcelaine, dans une capsule en platine placée sous une cloche de verre dans laquelle on avait fait le vide. Le filtrat a été maintenu à — 4° pendant 24 heures.

Le chlorure mercurique pur, qui s'était séparé en belles aiguilles blanches, longues de plusieurs centimètres, a été séché, en capsule de platine, à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, sous la cloche d'un dessiccateur, dans le vide phosphorique. Après une dessiccation prolongée à plus de 10 jours, le produit, séché finalement en creuset de platine, a été examiné. L'agitation avec une baguette en verre *n'a provoqué aucune radiation*, pas même après un temps assez prolongé. En lumière ultraviolette, il n'a pas montré de fluorescence jaune qui aurait révélé la moindre trace de composé mercureux.

La conservation ultérieure du produit en creuset de porcelaine n'a pas changé la stabilité du produit.

Toutefois, lorsque la substance a été exposé à l'action prolongée d'une lumière intense (48 heures, lampe à incandescence de 200 Watt à 30 centimètres de distance), on a pu constater une faible scintillation, visible aux rebords du creuset, sans qu'il fût possible d'observer la fluorescence jaune caractéristique du chlorure mercureux. Un changement essentiel s'est produit lorsque le produit a été séché, pendant 24 heures, à 100°. Il présentait alors une scintillation nette et une forte fluorescence jaune, surtout aux bords du creuset et sur le verre de montre.

Voici ce qui ressort des expériences ci-dessus:

a) Les produits de sublimé corrosif et de bromure mercurique dont la pureté répond à la pharmacopée et qui sont désignés comme „purissimum pro analysi", renferment toujours une proportion de sel mercureux très faible, introuvable par l'analyse chimique.

b) Ces traces d'impuretés ne se laissent écarter que difficilement. Elles prennent naissance lorsque les produits purs sont soumis à l'action de l'alcalinité du verre ou à celle de la chaleur.

c) La scintillation observée des dérivés halogénés du mercure est spécifique des seuls sels mercureux. Son apparition chez les autres composés de mercure est régulièrement due à une faible teneur en composé mercureux.

d) La scintillation constitue une preuve plus sensible de la présence de ces produits de décomposition des halogénures mercuriques que la fluorescence en lumière ultraviolette.

e) Tandis que la stabilité des composés mercureux décroît dans la série chlorure, bromure, iodure, celle des sels mercuriques s'accroît dans le même ordre, ce qui comporte la diminution progressive de leur tendance à engendrer des composés mercureux sous l'action des facteurs physiques et chimiques signalés ci-dessus.

Aux températures élevées (vers 120°) la fluorescence disparaît et cela presque simultanément pour tous les corps observés. Le fait présente certainement de l'intérêt, car il témoigne d'une connexion étroite existant entre la triboluminescence et la fluorescence.

5. *Exclusion de la chimiluminescence, de la lyoluminescence et de l'influence exercée par le mode de préparation de la substance observée.*

Étant donné la sensibilité du phénomène vis-à-vis des facteurs extérieurs (voir plus bas) on ne pouvait pas exclure la possibilité que son origine fût purement chimique. Malgré que dans la préparation des produits étudiés on soit parti de matières premières aussi pures que possible, et que toutes les opérations aient été faites dans des vases soigneusement débarrassés de toute impureté, on ne pouvait avoir aucune garantie de l'absence de réactions extrêmement lentes, il est vrai, mais accompagnées de luminescence. Pour cette raison, nous avons étudié d'abord l'influence du mode de préparation du calomel sur l'intensité de la scintillation. Outre le procédé de précipitation déjà décrit nous préparions ce sel aussi par sublimation d'un mélange de chlorure mercurique et de mercure métallique en tubes

de verre dur scellés. L'excès de chlorure mercurique a été éliminé par une extraction à l'eau, l'excès de mercure, par de l'acide azotique dilué. Toutefois, le résultat obtenu était le même que pour le produit préparé par précipitation, en tenant compte, bien entendu, de la différence de leur forme cristalline. Il en est de même pour le chlorure mercureux synthétisé à partir du chlore et du mercure, même alors que l'excès de chlorure mercurique (formé simultanément) a été éliminé. La même remarque s'applique au bromure (préparé soit par précipitation, soit par sublimation), et à l'iodure. Toutes les formes de ce dernier, depuis la jaune jusqu'à la vert foncé, se comportent de la même manière, de même un produit obtenu en triturant l'iode avec du mercure humecté d'alcool, présentait une „scintillation" tout à fait normale.

La variation du mode de préparation des sels mercuriques n'a pas non plus produit de variations de leurs propriétés.

Aucune différence ne peut être constaté si l'on opère avec des produits ayant retenu un faible excès d'ion chlore. Des calomels dont les filtrats de lavage ne renfermaient pas même les traces d'ion Cl' décelables au néphélomètre, montraient la même scintillation que les produits renfermant, par exemple, une faible proportion de chlorure de sodium (0·000068 *gr* de $NaCl$ pour 4 *gr* de calomel). L'élimination ultérieure de l'ion chlore n'y a rien changé.

Il paraît donc que de faibles concentrations en ion chlore n'influent pas sur la scintillation. Signalons à ce propos encore les essais relatifs à la lyoluminescence du calomel. L'action des divers solvants n'a pu être étudiée, l'eau régale étant le seul qui le dissolve dans une mesure un peu considérable. Toutefois, dans ce processus, qui évidemment ne constitue pas une dissolution dans le sens de la physique, aucune scintillation n'a pu être observée. La préparation du chlorure mercureux par voie humide n'est pas non plus accompagnée d'une émission de rayonnements visibles.

On peut déduire des expériences décrites ci-dessus que la scintillation des halogénures mercureux n'est produite par aucune réaction secondaire s'accomplissant au sein de la substance elle-même, par conséquent *ne saurait être considérée comme une chimiluminescence.*

6. *Exclusion de la thermoluminescence.* La pression spécifique assez forte qui se produit lors du frottement des particules, détermine un réchauffement local de la substance. Pour parer à l'objection que la cause du phénomène pourrait être ramenée à la thermoluminescence, des essais spéciaux ont été faits dans lesquels le chlorure mercureux

sec a été, soit fortement chauffé, soit fortement refroidi. Une fine plaquette en porcelaine, portée au rouge, a été observée à l'obscurité jusqu'à cessation de rayonnement visible; puis on y a versé une petite quantité de chlorure mercureux. Dans d'autres essais, on a opéré à des températures plus élevées, pendant que la plaquette émettait encore une faible radiation rouge. Dans aucun de ces essais il n'a été possible de constater une scintillation qui pût rappeler les phénomènes habituels de thermoluminescence (radiation émise par le fluorure de calcium fortement chauffé). Un refroidissement énergique au moyen de l'air liquide n'a pas eu d'effet non plus. Il est donc évident *qu'il ne s'agit pas d'une thermoluminescence.*

Le fait que, en dehors du frottement (sans élévation sensible de la température), aucun des facteurs étudiés ne provoquait la scintillation, amène à la conclusion logique que *la radiation émise par les halogénures mercureux (et les halogénures mercuriques souillés d'eux) n'est autre chose qu'une triboluminescence.*

Institut de Chimie minérale et légale
de l'Université Charles à Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, IV., p. 788 (1923).

[2]) Ottomar Wolf, *Zur Luminiscenzanalyse, Chem. Zeitschrift*, 1912, p. 1039.

[3]) Wiedemann, *Annalen der Physik und Chemie*, 54. Vol., p. 604.

[4]) Křepelka, *Rozpravy České Akademie třída II.*, roč. 32, č. 39; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 46, No. 6, 1924.

ARGENTOMETRIC ESTIMATION OF IODIDES USING CINCHONINE-BISMUTH NITRATE AS INDICATOR

by R. UZEL.

For a visual argentometric titration of an iodide even in presence of the other halides several indicators have been recommended; thus for the titration of iodides in presence of chlorides different derivatives of fluoresceine by Fajans and Wolff,[1]) of iodides in presence of bromides and chlorides starch iodine in a solution containing ammonium carbonate by Kolthoff.[2]) The use of Fajans' indicators depends first of all on the adsorption relations of the silver halide in question and is rendered much more difficult in presence of morevalent cations: starch iodide cannot be used as indicator in presence of cyanides and of substances reducing iodine to iodide. Otherwise oxidimetric and especially potentiometric methods are used for titrating iodides, studied in this country by Tomíček[3]) in a series of investigations.

The present author applied a specific reaction which the iodide ions give in an acid medium with cinchonine and bismuth nitrate. In presence of these reagents and an iodide a red-orange coloured precipitate is formed having the composition $C_{19}H_{22}N_2O \,.\, HBiI_4$. This reaction reversed was applied already as a test for bismuth by Léger[4]) and microchemically by Feigl and Neuber.[5])

The titration is made as follows: a part of the iodides in solution is converted by means of the indicator, which is a conveniently chosen mixture of cinchonine nitrate and bismuth nitrate, into the mentioned intensely red-orange coloured compound, and then titrated with a solution of silver nitrate. First the free iodide AgI is precipitated, whereafter a reaction takes place which can be formulated thus: $Ci \,.\, HBiI_4 + 4\, Ag^{\cdot} = 4\, AgI + Ci + H^{\cdot} + Bi^{\cdots}$, ($Ci$ = molecule of cinchonine).

As soon as all iodine is bound as AgI, the red colour of the compound disappears, only the light yellow silver iodide remaining suspended in the titration liquid. At the end of the titration the red compound

is adsorbed by the precipitated silver iodide imparting to it a red-yellow colour; as soon as the equivalence point is reached, one single drop of a 0·1-*n* $AgNO_3$ solution suffices to change the colour of the precipitate into light yellow. This colour change, distinct also in artificial light, is especially conspicuous, when a comparison is made with the colour of a simultaneously prepared suspension of silver iodide.

Experimental part.

0·1-*n* solutions of silver nitrate and potassium iodide were prepared by dissolving 16·989 *grs* of the former and 16·603 *grs* of the latter (both Merck's samples pro analysi) and diluting to 1000 *ccs*. The titre of the potassium iodide solution was ascertained potentiometrically using Poggendorff's compensation method. 10·000 *ccs* of this solution corresponded to 10·05 *ccs* of the silver nitrate solution (mean of three observations).

As indicator a solution of the nitrates of cinchonine and bismuth in equivalent proportions was used. Preparation: 2·33 *grs* of bismuth sesquioxide were dissolved in 10 *ccs* of hot nitric acid ($d = 1·4$); in this solution somewhat diluted with water 2·94 *grs* of cinchonine were dissolved. After dilution to 100 *ccs* 0·1 *gr* of urea was added in order to decompose the eventually present nitrous acid. The colourless solution is absolutely stable. For a titration usually 0·5—1·0 *cc* (10—20 drops) of the indicator was used (if the amount is not expressly stated).

Sensitivity of the reaction: 0·1 *mgr* of iodine as iodide reacts distinctly with two drops of the indicator in 1 *cc* of water. — The sensitivity can be increased about five times when benzoylcinchonine is used instead of cinchonine.[6]) This compound was prepared according to Schützenberger.[7]) For the usual amounts of iodides (0·005 to 0·5 *gr*), however, the indicator with cinchonine suffices.

The sensitivity of the reaction depends further on the acidity of the reaction solution. As was ascertained by a series of experiments the reaction is most sensitive at a *pH* equal to about 2·4. However, a somewhat higher acidity of the titrated solutions (*pH* equal to about 1·6) is preferable, because the transition of colour is then sharper. As indicator of the right hydrogen ion concentration a 0·2% alcoholic solution of 2-6-dinitrophenol may be conveniently used, of which a few drops are added to the titrated liquid acidified with nitric acid until as the yellow colour of the solution just disappears. Then the cinchonine-bismuth indicator is added and the solution titrated with silver nitrate.

I. Estimation of iodides.

To a solution (10—50 *ccs*) of iodide, the concentration of which is at least 0·005-normal, 3—5 drops of 2-*n* nitric acid and 0·5 to 1·0 *cc* of the cinchonine-bismuth indicator are added, whereby a copious red-orange coloured precipitate is formed. The solution is then titrated under motion with 0·1-*n* $AgNO_3$, until the precipitate, which shows just before the end of the titration a distinctly reddish hue, becomes purely yellow. 1 *cc* of the 0·1-*n* $AgNO_3$ solution corresponds here to 0·012693 *gr* of iodine.

Table I gives a summary of results for different amounts of iodide. As a correct value we use that ascertained by the potentiometric titration (10·0 *ccs* of the solution of I' correspond to 10·05 *ccs* of the solution of $Ag^{\cdot}$).

Table I.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n* *KI* taken:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *cc* of 0·1-*n* $AgNO_3$:	Volume of the liquid in *ccs*:*)
1	0·50	0·50	0·0	10
2	1·00	0·98	— 0·03	10
3	2·00	1·99	— 0·02	15
4	3·00	3·00	— 0·02	15
5	4·00	3·97	— 0·05	15
6	5·00	5·00	— 0·03	15
7	6·00	5·98	— 0·05	20
8	8·00	7·98	— 0·06	20
9	10·00	10·00	— 0·05	30
10	15·00	15·00	— 0·08	30
11	20·00	20·10	0·0	30
12	25·00	25·20	+ 0·07	40
13	30·00	30·20	+ 0·05	50
14	50·00	50·40	+ 0·15	50

As is seen, the results are satisfactory, mostly by some hundreth of a *cc* lower than the values corresponding to the potentiometric estimation. The mean titration error is here —0·5%. This can be easily explained by the solubility of the cinchonine-bismuth iodide in the reaction medium.

*) At the beginning of the titration.

Small amounts of iodide (0·5—10 *mgs*) can be titrated conveniently with a 0·01-*n* solution of silver nitrate. The volume of the liquid must be, however, comparatively smaller. Only 3—5 drops of the indicator are added in this instance; no acid is added, because the acidity of the indicator is sufficient. The results are summarized in Table II.

Table II.

No.:	*Ccs* of 0·01-*n* KI taken:	*Ccs* of 0·01-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of 0·01-*n* $AgNO_3$:	Volume of the liquid in *ccs*:
1	0·50	0·43	— 0·07	2
2	1·00	0·90	— 0·15	2
3	2·00	1·87	— 0·15	5
4	3·00	2·83	— 0·19	5
5	5·00	4·75	— 0·28	10
6	10·00	9·80	— 0·25	10

The differences are here — in view of the solubility of the $Ci \,.\, HBiI_4$ — of course, larger than in titrations with a decinormal solution (— 0·07, to — 0·28 *cc* of the 0·01-*n* $AgNO_3$).

The titration of iodides by this method is advantageous, especially in presence of a larger amount of such cations and anions which do not disturb the titration, as far as they are not precipitated by the iodide in acid solution or do not oxidize it. If the mentioned conditions for the titration are maintained, the following cations do not cause trouble, as was ascertained experimentaly: $Cd^{\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ (the last two if they are not present in a concentration so high that the observation of the colour transition at the equivalence point would be impossible), $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$. — Presence of the following anions is admissible: SO_4'', SO_3'', S_4O_6'' (advantageous in estimating iodine after reduction with thiosulphate), B_4O_7'', F', PO_4''', AsO_3''', AsO_4''', NO_3', ClO_4', CH_3COO', $(COO)_2'$. In presence of a larger amount of phosphate or arsenate, which precipitate bismuth from the solution of the indicator, it is necessary to add so much cinchonine-bismuth nitrate, that the red orange colour of the precipitate does not disappear. — If some of the iodide in solution has been oxidized, it is best reduced before the titration by adding a small amount (0·1 *gr*) of $NaHSO_3$.

The influence of anions, which are precipitated even in acid solution by the silver ion, on the titration of iodides (the so called anions of the second analyt. class) is described in the following sections.

II. Estimation of iodides in presence of chlorides.

Chlorides are not precipitated with cinchonine-bismuth nitrate from an acidified solution; for this reason iodides can be titrated in presence of chlorides without difficulty, if only the equivalent concentration of chlorides is not more than about twenty times as large as that of the iodides. If it is larger (above 1-*n*), the precipitate of cinchonine-bismuth iodide dissolves distinctly in the liquid, probably because chlorocomplexes of tervalent bismuth are formed. The results are then lower for iodine. — For lower concentrations of chlorides the results are satisfactory, as is shown in Table III:

Table III.

o.:	*Ccs* of 0·1-*n* *KI* taken:	Amount of chloride:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	1 *cm*³ 1-*n* *KCl*	1·00	0·0	20
2	1·00	2 *cm*³ 1-*n* *KCl*	1·00	0·0	20
3	1·00	5 *cm*³ 1-*n* *KCl*	0·96	— 0·04	20
4	5·00	0·75 *g* *KCl*	4·87	— 0·16	20
5	5·00	1·50 *g* *KCl*	4·60	— 0·43	20
6	10·00	1·17 *g* *NaCl*	9·80	— 0·25	30
7	20·00	1·17 *g* *NaCl*	19·90	— 0·20	30
8	20·00	1·17 *g* *NaCl* + 1·50 *g* *KCl*	19·90	— 0·60	30

The procedure followed in presence of a large amount of chlorides is treated in section IV.

III. Estimation of iodides in presence of bromides.

Bromides form with a solution of cinchonine-bismuth nitrate a white precipitate with a yellowish tinge (of about the same colour as that of silver bromide). In presence of a very small quantity of iodide the precipitate is orange coloured. If after addition of the indicator solutions with the proportion $I' : Br'$ larger than about 1 : 4 are titrated with silver nitrate, the transition for the iodide titration is not sharp, and the end is found after addition of more silver nitrate than would correspond to the actual concentration of the iodide.

In order that the titration may be correct even in presence of a larger amount of bromide, it is necessary to suppress its dissociation in the solution. Because also here — as in the presence of chlorides — the total concentration of the bromide itself is more important than the ratio of

concentrations of iodide and bromide, it is irrelevant, if the dissociation of iodide is lowered at the same time.

From the numerous modes tried the best one is to titrate in presence of some organic liquid soluble in water; of these the most preferable is *isopropylalcohol* (dimethylcarbinol) which suppresses considerably the dissociation of halides and does not increase the solubility of the cinchonine-bismuth iodide, lowering it on the contrary (in contradistinction to lower alcohols and acetone).

The suppression of dissociation was deduced from the lowering of conductivity of $^1/_{50}$- and $^1/_{100}$-n solutions of KBr and KI respectively in comparison with aqueous solutions of the same concentration. It was found that the conductivity of solutions of the mentioned salts in a solution containing 50 volume percent isopropylalcohol is very nearly $^1/_3$, in a solution with 90 volume percent isopropylalcohol $^1/_{10}$ of the conductivity of the aqueous solutions of the same concentration. The measurements were made by means of a conductometer with optical indication according to Šandera.[8])

The solubility of cinchonine-bismuth iodide in water and in aqueous solutions of isopropylalcohol cannot be measured exactly, because the compound in a neutral medium, where its dissociation is not lowered by an excess of its components (cinchonine, $Bi^{\cdots}$, $H^{\cdot}$, I'), is hydrolyzed and splits off more iodide as corresponds to its solubility product. Therefore at least the ratio of concentrations of iodide ions was determined, which are split off from $Ci\text{-}HBiI_4$ in water and in a solution containing 25 and 50% of isopropylalcohol.

The measurement was made nephelometrically by estimating the turbidity caused by silver iodide in filtrates from cinchonine-bismuth iodide suspensions in water and alcohol of the mentioned concentration. The concentrations of iodide split off after the cinchonine-bismuth iodide had been in contact for several hours with water and 25% and 50% solutions of isopropylalcohol were very nearly in the ratio 2:1·5:1.

The found solubility of potassium iodide in isopropylalcohol, in comparison to which the solubilities of potassium bromide and chloride are very small, can be utilized perhaps later on in an extraction method for estimating small amounts of iodide (100 *grs* of saturated solutions of these salts contain at 20° C: 1·410 *grs* KI, 0·052 *grs* KBr, 0·037 *grs* KCl).

The titration of iodides in presence of larger amounts of bromides presents no difficulties, if to the solution so much isopropylalcohol is added that its content in the liquid amounts to about 50%. Then the

solution is acidified with 2-n HNO_3 and cinchonine-bismuth indicator is added; the solution is then titrated with 0·1-n $AgNO_3$ as usual. It is advantageous to prepare a solution for comparison (a suspension of silver iodide in a 50% solution of isopropylalcohol). — Thus it is possible to estimate iodides in presence of bromides, when the ratio of equivalents is I': Br' = 1: 20. — The results are given in Table IV.

Table IV.

No.:	*Ccs* of 0·1-n *KI* taken:	Amount of *KBr*:	*Ccs* of 0·1-n $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of $AgNO_3$:	Volume of the orig. liquid in *ccs*:
1	1·00	2 cm^3 0·1-n	1·00	— 0·05	20
2	1·00	3 cm^3 0·1-n	0·98	— 0·02	20
3	1·00	5 cm^3 0·1-n	0·95	— 0·05	20
4	1·00	1 cm^3 1·0-n	1·03	+ 0·03	20
5	1·00	2 cm^3 1·0-n	0·98	— 0·02	20
6	5·00	1·5 cm^3 1·0-n	4·96	— 0·16	30
7	5·00	2·5 cm^3 1·0-n	5·10	+ 0·07	30
8	5·00	3·5 cm^3 1·0-n	4·95	— 0·17	30
9	5·00	5·0 cm^3 1·0-n	5·00	— 0·03	30
10	5·00	10·0 cm^3 1·0-n	4·60	— 0·43	30
11	10·00	2·5 cm^3 1·0-n	9·95	— 0·10	40
12	10·00	5·0 cm^3 1·0-n	10·10	+ 0·05	40
13	10·00	10 cm^3 1·0-n	10·15	+ 0·10	40
14	10·00	0·2 g $NaBr$	10·00	— 0·05	40
15	10·00	2·4 g KBr	9·95	— 0·10	40
16	15·00	3·6 g KBr	15·05	— 0·03	50
17	20·00	4·8 g KBr	19·50	— 0·60	50

When we estimate iodide, it is possible to determine in the same solution also bromide either by titration according to Mohr or according to Volhard. In the first instance the liquid in which the iodide was titrated is neutralized with alkalihydroxyde (using phenolphthalein as indicator to colourless tone) and after addition of 1 *cc* of a 5% solution of K_2CrO_4 titrated with silver nitrate; in the second case, after titration of the iodide, an excess of $AgNO_3$ is added, then 1 *cc* of a 40% solution of ferriammonium sulphate and the solution is titrated back with 0·1-n NH_4CNS.

Examples: 1. Taken: 5·00 *ccs* of 0·1-n KI + 10·00 *ccs* of 0·1-n KBr. Added 15 *ccs* of isopropylalcohol, acidified with 2-n HNO_3 and after addition of the cinchonine-bismuth indicator titrated with 0·1-n

$AgNO_3$. Spent for I': 5·00 *ccs*. Spent for Br' when titrating according to Mohr: 10·05 *ccs*.

2. Taken: 5·00 *ccs* of 0·1-*n* KI + 10·00 *ccs* of 0·1-*n* KBr. Spent for I': 5·00 *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$, after titration added 15·00 *ccs* of $AgNO_3$ and titrated with 0·1-*n* NH_4CNS. Spent: 4·99 *ccs*, thus spent for Br': 10·01 *ccs* of $AgNO_3$.

IV. Estimation of iodides in presence of bromides and chlorides.

Iodides can be estimated in presence of bromides and chlorides under the same conditions as in presence of bromides alone. The determination is sufficiently accurate when the total concentration of both halides ($Cl' + Br'$) does not exceed about twenty times the equivalent concentration of the present iodides. Isopropylalcohol which is so prominently useful in the titration of iodides in presence of bromides has no apparent effect on the ion Cl'. This can be explained by a different behaviour of the ions Cl' and Br' towards the cinchonine-bismuth reagent, as already mentioned.

The results given in the table were obtained under the same condition as in titrating iodides in presence of bromides.

Table V.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n* KI taken:	Amount of bromide:	Amount of chloride:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs*:	Volume in *ccs*:
1	1·00	1 cm^3 0·1-*n*	1 cm^3 1-*n*	0·95	— 0·05	20
2	1·00	2 cm^3 0·1-*n*	1 cm^3 1-*n*	0·94	— 0·06	20
3	1·00	0·5 cm^3 1-*n*	1 cm^3 1-*n*	0·98	— 0·02	20
4	1·00	1 cm^3 1-*n*	1 cm^3 1-*n*	1·02	+ 0·02	20
5	1·00	1 cm^3 1-*n*	2 cm^3 1-*n*	0·94	— 0·06	20
6	5·00	0·5 cm^3 1-*n*	5 cm^3 1-*n*	4·90	— 0·13	40
7	5·00	1 cm^3 1-*n*	5 cm^3 1-*n*	4·80	— 0·23	40
8	5·00	2·5 cm^3 1-*n*	5 cm^3 1-*n*	4·83	— 0·20	40
9	5·00	5 cm^3 1-*n*	5 cm^3 1-*n*	4·95	— 0·08	40
10	5·00	5 cm^3 1-*n*	10 cm^3 1-*n*	5·05	+ 0·02	40
11	10·00	0·12 *g* KBr	0·75 *g* KCl	9·85	— 0·20	40
12	10·00	0·24 *g* KBr	0·75 *g* KCl	9·85	— 0·20	40
13	10·00	0·60 *g* KBr	0·75 *g* KCl	9·88	— 0·17	40
14	10·00	1·20 *g* KBr	0·75 *g* KCl	9·93	— 0·12	40
15	20·00	0·24 *g* KBr	1·50 *g* KCl	19·35	— 0·75	60
16	20·00	0·48 *g* KBr	1·50 *g* KCl	19·55	— 0·55	60

It is seen that the results are lower, especially at higher concentrations of the chlorides. If their concentration is too high, it is possible to proceed in a way proposed recently by Sčigol[9]) for the separation of chlorides from bromides and iodides: from a weakly ammoniacal solution of the halides only iodide and bromide are precipitated by the silver ion. These can be then filtered off and decomposed with zinc in an acid medium, whereafter the ions I' gone into solution are titrated.

Examples: 1. Taken: 5·00 *ccs* of 0·1-*n* *KI*, 10·0 *ccs* of 0·1-*n* *KBr* and 10·0 *grs* of *NaCl*; the solution was diluted to 100 *ccs* and 10 *ccs* of a 10% ammonia solution and 10 *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ added. After sedimentation (for six hours in the dark) the precipitate was filtered through a Jena glass filter (3 *G* 4), washed with water, and treated with zinc powder and 1-*n* H_2SO_4 for about half an hour. To the filtrate (20 *ccs*) were added a few *cgrs* of $NaHSO_3$, 15 *ccs* of isopropylalcohol, the cinchonine-bismuth indicator, and the solution was titrated with 0·1-*n* $AgNO_3$. Spent: 5·03 *ccs* (difference: 0·0 *cc*).

2. Taken: 5·00 *ccs* of 0·1-*n* *KI* + 10·0 *ccs* of 0·1-*n* *KBr* + 10·0 *grs* of *KCl*. Procedure the same. Spent: 5·10 *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ (difference: +0·07 *cc*).

V. Estimation of iodides in presence of cyanides.

In an acid solution the cyanide does not precipitate the cinchonine-bismuth reagent and thus does not disturb titration even when present in a high concentration. The procedure is here the same; however, more nitric acid is necessary to acidify the solution. Here also 2-6-dinitrophenol is very suitable as indicator. At the end the titration must be rather slow, in order that the reaction between the silver cyanide, which is formed in the drops of the silver nitrate solution by the action of the gaseous medium (*HCN*) already before the drop has fallen into the liquid, and the iodide bound to the indicator may proceed to end before the titration is finished. The results are summarized in the Table VI.

Table VI.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n* *KI* taken:	Amount of *KCN*:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	1 *g*	1·00	0·0	15
2	5·00	1 *g*	5·00	— 0·03	15
3	10·00	1 *g*	10·02	— 0·03	30
4	20·00	1 *g*	20·10	0·0	30

VI. Estimation of iodides in presence of thiocyanates.

Thiocyanate likewise forms no precipitate with the cinchonine-bismuth reagent. However, its amount must not exceed during titration the amount of the present iodide, otherwise silver thiocyanate is precipitated at the end of the titration, because the reaction between iodide bound to the indicator and the silver ions requires some time, the results for iodide being thus higher. Isopropylalcohol is here without effect. The results are given in Table VII.

Table VII.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n* *KI* taken:	*Ccs* of 0·1-*n* NH_4CNS taken:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	1·00	1·00	0·0	10
2	5·00	5·00	5·10	+ 0·07	20
3	5·00	10·00	5·10	+ 0·07	20
4	10·00	5·00	10·07	+ 0·02	20
5	10·00	10·00	10·15	+ 0·10	30
6	20·00	10·00	20·20	+ 0·10	30

With a larger amount of thiocyanate as stated one can proceed as with a considerable amount of chlorides (by precipitating from an ammoniacal medium); here only a higher concentration of ammonia is necessary, because the silver cyanate is more difficultly soluble than the chloride.

Example: Taken: 10·00 *ccs* of 0·1-*n* *KI* + 5·0 *grs* of *KCNS*, dissolved to 100 *ccs*, and added 20 *ccs* of a 10% ammonia solution and 15 *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$; further procedure as in section IV. Spent: 9·80 *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ (difference — 0·25 *cc*).

VII. Estimation of iodides in presence of ferrocyanides.

Ferrocyanide forms with cinchonine-bismuth nitrate a yellow precipitate. Its presence in a small amount does not disturb the estimation of iodide. If, however, ferrocyanide is present in a greater amount, it is necessary to precipitate it with a zinc salt and to titrate the iodide without filtration in the same solution. Zinc nitrate in a solution about 1-normal (formed by dissolving zinc oxide in nitric acid) is most suitable for this purpose.

The results are contained in Table VIII. For 1 *gr* of $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,aq.$ it suffices to add 7 *ccs* of 1-*n* $Zn(NO_3)_2$.

Table VIII.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n KI* taken:	Amount of $K_4FeCy_6 . 3$ aq.:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	0·5 *g*	0·98	— 0·02	30
2	5·00	1·0 *g*	4·95	— 0·08	40
3	10·00	0·5 *g*	9·90	— 0·15	50
4	20·00	1·0 *g*	20·05	— 0·05	50

VIII. Estimation of iodide in presence of cobaltic cyanide.

Also cobaltic cyanide forms a white precipitate with cinchonine-bismuth nitrate. The same may be said of the titration of iodides in its presence as was stated about their titration in presence of ferrocyanide. Thus also here we must add before titration a sufficient amount of a 1-*n* solution of zinc nitrate. Table IX contains the results.

Table IX.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n KI* taken:	Amount of $Na_2NH_4Co(CN)_6$:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	1 *g*	1·00	0·0	20
2	10·00	1 *g*	10·00	— 0·05	30
3	20·00	1 *g*	20·05	— 0·05	40

IX. Estimation of iodide in presence of nitroprusside.[10])

Nitroprusside is not precipitated with the cinchonine-bismuth reagent and does not therefore disturb the titration of iodides. When it is present in a higher concentration, the end of the titration is difficult to observe because of the dark brown-red colour of the solution. In this instance it is necessary to dilute the solution with water before titration, and to use as a comparison solution a suspension of silver iodide in a nitroprusside solution of about the same concentration. The colour transition is then well apparent. The results are given in Table X.

Table X.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n KI* taken:	Amount of 0·1-*n* $Na_2Fe(CN)_5NO$:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ spent:	Difference in *ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$:	Volume in *ccs*:
1	1·00	20·0 cm^3	1·00	0·0	40
2	10·00	20·0 cm^3	9·98	— 0·17	40
3	20·00	20·0 cm^3	20·00	— 0·10	40

X. Titration of silver with iodide.

Cinchonine-bismuth nitrate can be used also as indicator in titrating silver with iodide. Schneider[11]) has proposed for this titration palladous nitrate as indicator and titrates under addition of a protective colloid. Cinchonine-bismuth nitrate can be used as indicator in this titration with equal success.

Carrying out of analysis: To a solution containing silver ions about 1 *cc* of the indicator is added and the solution is titrated with 0·1-*n* *KI*, until a reddish coloration just appears. The transition of colour is also here sharp.

Because the cinchonine-bismuth iodide is somewhat soluble, it is necessary to abstract from the total iodide used that amount of it, which was spent for the formation of the visible coloured compound. This correction amounts to 0·07 *cc* for each 10 *ccs* of the liquid.

The results are given in Table XI. — For the titration the same silver nitrate and potassium iodide solutions were used as in the former determinations; the mutual proportion established by potentiometric titration was here: 10·00 *ccs* of $AgNO_3$: 9·95 *ccs* of *KI*.

Table XI.

No.:	*Ccs* of 0·1-*n* $AgNO_3$ taken:	*Ccs* of 0·1-*n* *KI* spent:	0·1-*n* *KI* spent, corrected:	Difference in *cc* of 0·1-*n* *KI*:	Volume in *ccs* at the end of the titration:
1	1·00	1·03	0·96	— 0·03	10
2	5·00	5·10	5·03	— 0·05	10
3	10·00	10·20	10·06	+ 0·11	20
4	15·00	15·20	15·00	+ 0·07	30
5	20·00	20·35	20·07	+ 0·17	40
6	25·00	25·35	25·00	+ 0·12	50

As is seen, the results are satisfactory.

The estimation of silver in this way is not disturbed by cations enumerated in section I; besides this also *lead* and *thallium* do not cause trouble, if they do not exceed silver too much. *Mercury* and *iron* are troublesome. In presence of *copper* about 0·1 *gr* of $NaHSO_3$ is added to the solution before titration in order to prevent oxidation of iodide to iodine. Even a ten times greater amount of copper than that of silver is not inconvenient for the titration.

Summary.

An argentometric method for estimation of iodides was elaborated using cinchonine-bismuth nitrate as indicator, with which the iodides form a red precipitate of cinchonine-bismuth iodide. This compound is decomposed during titration by the silver ions, and the change of coloration indicates sharply the attainment of the equivalence point with a titration error of —0·5%. — The estimation can be made in presence of a great number of other cations and anions. Special procedures were worked out for the titration in presence of larger amounts of the other halides and of anions precipitated in an acid solution by silver ion.

The same indicator can be used reversely for titrating silver with iodide with good results even in presence of other metals.

Institute of analytical chemistry.
Charles' University, Prague.

Literature.

[1]) *Z. anorg. Chem.* 1924, *137*, 221.

[2]) *Pharm. Weekblad* 1925, *62*, 1310; I. M. Kolthoff and H. Menzel: *Die Massanalyse II.*, 1931, p. 247.

[3]) *Collection* 1929, *1*, 443; O. Tomíček and A. Jánský: *Rozpravy II. tř. Čes. Akad.* 1929, *39*, No. 40; *Collection* 1929, *1*, 582, 585; *ibid.* 1930, *2*, 1.

[4]) *Bull. soc. chim.* 1889, *50*, 91; *Z. anal. Chem.* 1889, *28*, 347.

[5]) *Z. anal. Chem.* 1923, *62*, 372; F. Feigl: *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen* 1931, p. 142.

[6]) Comp. S. Bodforss: *Svensk Kem. Tidskr.* 1926, *38*, 333; *Chem. Zentr.* 1927. *I*, 1503.

[7]) *Compt. rend.* 1858, *47*, 233; *Ann. d. Chem.* 1858, *108*, 351.

[8]) *Listy cukrovar.* 1926—27, *45*, 25.

[9]) *Z. anal. Chem.* 1933, *92*, 423.

[10]) Potentiometric estimation: O. Tomíček and Z. Rektořík: *Collection* 1933, *5*, 129.

[11]) *J. Amer. Chem. Soc.* 1918, *40*, 583.

SUR LE DOSAGE DU PLOMB À L'ÉTAT DE CARBONATE ET SA SÉPARATION D'AVEC L'ARGENT AU MOYEN D'ACIDE CARBONIQUE EN MILIEU PYRIDIQUE DILUÉ

par A. JÍLEK et J. KOŤA.

Pour le dosage pondéral du plomb[1]) à l'état de carbonate Lewal[2]) et, plus tard, d'autres auteurs[3]) s'étaient servis du carbonate d'ammonium en milieu ammoniacal, dans lequel, si celui-ci n'est qu'en faible excès, le carbonate de plomb[4]) est beaucoup moins soluble que dans les carbonates alcalins. On pèse soit le carbonate de plomb (après dessiccation), soit l'oxyde de plomb (après calcination). Le procédé n'est toutefois pas sans présenter certains inconvénients. D'une part, lors de la précipitation au moyen du carbonate d'ammonium, il faut éviter tout excès de précipitant, parce que celui-ci dissout un peu le carbonate de plomb. D'autre part, le procédé n'est pas applicable à la séparation des éléments, puisque la plupart d'eux, surtout ceux appartenant à la première classe analytique, sont également précipités par le carbonate d'ammonium, suffisamment dissocié. Voilà les raisons pour lesquelles la méthode en question, encore qu'elle soit simple et peu dispendieuse, n'a pas trouvé d'accueil favorable. D'après nos expériences, les inconvénients signalés peuvent être détournés si dans la précipitation le carbonate d'ammonium est remplacé par l'acide carbonique et une solution aqueuse de pyridine comme faible base organique.

Le carbonate de plomb formé par précipitation dans ce milieu est très peu sensible vis-à-vis d'un excès, même assez grand, d'agent précipitant, et la concentration en ions CO_3'', relativement faible mais suffisante pour dépasser le produit ionique peu considérable du carbonate de plomb, permet de séparer le plomb de ceux parmi les éléments dont les carbonates présentent un produit ionique plus élevé. Les corps simples d'avec lesquels la séparation du plomb ne saurait être effectuée, sont d'abord ceux à valence supérieure,[5]) subissant aisément l'hydrolyse et précipitant à l'état d'hydroxyde par la pyridine elle-même, puis les terres rares, dont les carbonates ne possèdent qu'un

produit ionique faible et qui fournissent avec l'acide carbonique en milieu pyridique le plus souvent des carbonates insolubles.

D'autre part, le plomb n'est pas précipité dans les conditions signalées pour les terres rares, s'il se trouve en solution sous forme d'un complexe.

D'après ce que nous venons de dire, il devient probable que le plomb se laisse séparer de la manière indiquée ci-dessus d'avec les éléments de la première classe analytique (à l'exception du bismuth) dans laquelle les carbonates ont un produit ionique supérieur à celui du carbonate de plomb. La présente communication porte en premier lieu sur la séparation du plomb d'avec l'argent, celle d'avec les autres corps simples est encore à l'étude. Il paraît d'ailleurs que le nouveau procédé pourra également être utilisé pour le dosage volumétrique des éléments en question.

Signalons encore que la pyridine a déjà été employée par G. Spacu et J. Dick[6]) pour précipiter le plomb, en présence de l'anion *SCN'*, à l'état de rhodanate de plomb, que l'on pèse. Ce procédé ne permet toutefois pas une séparation, étant donné que la plupart des corps simples, surtout de la classe analytique *I*, sont précipitables par l'anion *CNS'* seul. En outre, comme le signalent les auteurs eux-mêmes, une proportion un peu notable de sels d'ammonium empêche la précipitation complète du plomb.

Parmi les méthodes pondérales récentes servant à la séparation du plomb d'avec l'argent, celle de H. Brintzinger[7]) est basée sur l'insolubilité de l'oxalate de plomb en liqueur ammoniacale, celle de G. Vortmann et O. Hecht,[8]) sur l'insolubilité du phosphate de plomb dans les solutions ammoniacales du tartrate d'ammonium. Pour séparer l'argent d'avec le plomb, ces derniers auteurs[9]) ont élaboré un procédé utilisant l'insolubilité de l'iodure d'argent dans la même liqueur ammoniacale complexe.

Dosage du plomb à l'état de carbonate.

Les solutions étalons ont été préparées en dissolvant l'azotate de plomb pur[10]) de la maison Merck de manière que 25 *cc* de liqueur renfermassent 0·1 *gr* environ de plomb.

La valeur des liqueurs étalons a été déterminée par le procédé habituel au sulfate: évaporation avec de l'acide sulfurique, dilution par de l'alcool à 50% jusqu'à obtention d'une solution renfermant environ 4% d'acide sulfurique, lavage du précipité, sur un filtre Gooch, par un liquide de composition sensiblement voisine. Avec 25 *cc* de

l'une des solutions étalons nous avons obtenu, dans deux essais, respectivement 147·1 et 146·8 *mgr* de $PbSO_4$, ce qui correspond en moyenne à 100·3 *mgr* de *Pb*, dans 50 *cc* de l'autre solution étalon respectivement 303·1 et 303·3 *mgr* de $PbSO_4$, soit en moyenne 207·1 *mgr* de *Pb*.

Il va sans dire que nous n'avons pu opérer que sur l'azotate de plomb, les autres sels courants, le sulfate et le chlorure de plomb, étant trop peu solubles dans l'eau.

La pyridine seule ne précipite que faiblement les solutions d'azotate de plomb, toujours un peu dissociées. Ce n'est qu'en présence d'acide carbonique que le plomb est précipité quantitativement, à l'état de carbonate, supposé que la pyridine soit présente en quantité suffisante. Son rôle est, en effet, de fixer l'acide azotique formé par double décomposition et de contrebalancer la réaction acide produite par l'hydrolyse de l'azotate de pyridine.

Au début de nos essais, voici comment nous procédions: Une solution neutre (dont l'acidité, due à l'hydrolyse, avait été coupée par 1 à 2 gouttes de pyridine diluée [1 : 10] en présence de méthylorange comme indicateur) et renfermant au maximum 0·1 *gr* de plomb dans un volume total de 100 *cc*, a été additionnée de quantités variables de pyridine 1 : 10, après quoi on a fait passer dans la liqueur, pendant une demi-heure jusqu'à trois quarts d'heure, un courant modéré d'acide carbonique purifié dans un flacon laveur Drechsel contenant une solution diluée d'azotate d'argent.

Après un repos plus ou moins prolongé, on a fait passer de nouveau, pendant 5 minutes, un faible courant de gaz carbonique. Le précipité a été recueilli sur un creuset Gooch garni soit d'amiante, soit d'une plaque poreuse filtrante (A_1), puis lavé par de l'eau saturée d'acide carbonique ou encore additionnée de quantités variables de pyridine (1 : 10). Le lavage terminé, le précipité a été séché jusqu'à poids constant à 105° environ ou bien calciné dans un creuset protecteur en porcelaine par la flamme d'un brûleur ordinaire.

Dans le filtrat direct, comme aussi dans les eaux de lavage, on a recherché la présence de plomb par le sulfure de sodium.[11])

Les résultats obtenus par ce procédé se trouvent réunis dans le tableau I. (Voir p. 399.)

Il ressort des essais 1 à 8 que les valeurs trouvées pour le plomb s'accordent pratiquement avec celles calculées si dans un volume total de 100 *cc* environ 0·1 *gr* au maximum de *Pb* est précipité par CO_2 en présence de 2 à 5 *cc* de pyridine diluée (1 : 10), et que le lavage du

Tableau I.

No de l'essai	*mgr* de *Pb* mis en œuvre	Trouvé en *mgr* $PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	Addition de pyridine diluée (1:10) en *cc*	Repos après la précipitation	Liquide de lavage	Note
1		129·3	100·2	108·0	100·2	5	—		
2	100·3	129·3	100·2	108·1	100·3	2	—		
3		129·7	100·5	108·0	100·2		7 heures	100 *cc* d'eau renfermant 2 *cc* de pyridine 1:10 et saturée de CO_2	Dans le filtrat, le sulfure alcalin révèle des traces de plomb.
4	40·1	51·9	40·2	—	—		—		
5	60·2	77·4	60·0	—	—	3	2 jours		
6		129·6	100·4	—	—		4 ,,		
7	100·3	129·5	100·4	—	—		2 ,,	comme dans les essais 1—6, mais sans CO_2	Précipitation à chaud; le précipité est plus compact que lors de l'addition de 3 *cc* de pyridine 1:10 voir 6.
8		129·6	100·4	—	—		2 ,,		
9	40·1	51·2	39·7	42·5	39·4	5	2 ,,	45 *cc* d'eau saturée de CO_2	Le précipité est compact, mais plus soluble dans le liquide de lavage que pour l'essai 8. 0·7 *mgr* de *Pb* dans le filtrat.
10	60·2	75·7	58·6	—	—	1	1 jour		Le précipité est fin et plus soluble dans le liquide de lavage.
11	1·6	2·3	1·7	—	—	3	3 jours	quelques *cc* du liquide signalé sub 1.	Le sulfure alcalin révèle des traces de plomb.

Volume: 100 *cc*, introduction de CO_2: $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ d'heure.

précipité soit effectué par 100 *cc* environ d'eau renfermant environ 2 *cc* de pyridine diluée (1 : 10) et saturée éventuellement encore d'acide carbonique. Le précipité est d'autant plus compact et facile à filtrer que la dose de pyridine employée pour la précipitation a été plus forte (voir les essais 1—8). Au contraire, si cette dose est rabaissée à 1 *cc* (1 : 10), le précipité obtenu est très fin, enclin à se dissoudre, de sorte qu'il passe du plomb dans le filtrat. Comme on le voit dans l'essai 10, la valeur trouvée pour le plomb est forcément inférieure à celle calculée.

Ainsi que le montrent les essais 9 et 10, il en est de même si le lavage du précipité est opéré par de l'eau saturée seulement de CO_2, même alors que la dose de pyridine employée pour la précipitation est supérieure à 2 *cc* pour 100 *cc* de volume total. L'essai 11 prouve que notre procédé permet de doser exactement même des quantités relativement faibles de plomb. Malgré cela — même dans les cas où il y a parfait accord entre les valeurs trouvée et calculée — on peut constater (au moyen de sulfure de sodium) des traces de plomb, de l'ordre d'environ 10^{-4} *gr*, dans le filtrat direct ainsi que dans les eaux de lavage. La perte par calcination à 105° (trouvée en moyenne 21·5 *mgr* alors que la perte de CO_2 calculée serait de 21·3 *mgr*) met en évidence que le précipité desséché possède la composition $PbCO_3$ et que, par calcination, il se transforme aisément en PbO [12]) (non hygroscopique).

Le coefficient servant à calculer le plomb était de 0·7754 pour le carbonate et 0·9283 pour l'oxyde de plomb.

Le tableau suivant (II) montre de quelle manière les résultats du dosage sont influencés par la composition de la solution servant au lavage du précipité.

Tableau II.

No de l'essai	*mgr* de *Pb* mis en œuvre	Trouvé en *mgr* $PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	Repos après la précipitation	Liquide de lavage	Note
1	100·3	129·1	100·1	107·5	99·8	12 h.	100 *cc* d'eau renfermant 2 *cc* de pyridine 1:10	Dans les filtrats direct et de lavage, le sulfure alcalin révèle des traces de plomb.
2	60·2	77·7	60·2	64·6	59·9	24 h.	100 *cc* d'eau saturée de CO_2 et renfermant 2 *cc* de pyridine 1:10 et 1 *cc* d'alcool à 96 %	
3	40·1	51·6	40·0	42·6	39·5			
4	100·3	129·0	100·0	107·7	99·9	6 h.	100 *cc* d'eau et 1 *cc* de pyridine 1:10	Le filtrat de lavage est légèrement trouble, il contient nettement du plomb.
5	60·2	77·7	60·2	64·7	60·0	12 h.	100 *cc* d'eau et 1 goutte de pyridine 1:10	
6	40·1	51·4	39·8	—	—	4 j.		

Dans le volume de 100 *cc*: 3 *cc* de pyridine 1 : 10. Introduction de CO_2: $^3/_4$ d'heure.

Dans les essais du présent tableau on a procédé comme pour ceux du tableau I, avec cette différence toutefois que la dose de pyridine (1: 10)

était constamment 3 *cc* pour un volume total de 100 *cc*. La durée d'introduction de l'acide carbonique a été maintenue à $^3/_4$ d'heure, la composition du liquide de lavage a été modifiée.

Ainsi que le font voir les essais 1, 2 et 3, les résultats obtenus étaient en somme satisfaisants si le lavage du précipité a été effectué au moyen de 100 *cc* d'eau renfermant soit 2 *cc* de pyridine diluée (1: 10), soit en outre de la pyridine 1 *cc* d'alcool à 96%, et saturée d'acide carbonique. Malgré cela, on a pu déceler (au moyen de sulfure de sodium) des traces de plomb dans le filtrat et le liquide de lavage, il est vrai seulement après évaporation à très faible volume. Si le lavage a été fait avec 100 *cc* d'eau renfermant seulement 1 *cc* ou une goutte de pyridine diluée (1 : 10), les résultats obtenus étaient bien inférieurs aux valeurs calculées, et dans les eaux de lavage (100 *cc*), légèrement troublées, la quantité de plomb décelable après évaporation était plus notable que dans les cas précédents. Dans le filtrat direct, toutefois, on n'a pu constater que des traces de plomb.

Dans les essais ultérieurs, nous avons tâché de rabaisser la solubilité du carbonate de plomb par addition d'alcool lors de la précipitation et lors du lavage. La durée de dessiccation du précipité a été diminuée en élevant la température de 105° à 120°. En même temps, on a établi, pour 0·2 *gr* de *Pb* et un volume total de 100 *cc*, la dose optimum de pyridine diluée (1 :10) et le repos optimum après la précipitation. Le tableau suivant III rend compte des résultats de ces essais. (Voir p. 402.)

Les essais 1—3 nous enseignent que, si 0·1 *gr* de *Pb*, pour un volume total de 100 *cc*, sont précipités par 1—2 *cc* d'alcool à 96% et 3 *cc* de pyridine diluée (1 : 10), et qu'on lave par 100 *cc* d'un liquide saturé de CO_2 et renfermant 2 *cc* de pyridine (1 : 10) et 1—2 *cc* d'alcool à 96%, on obtient des chiffres théoriques ou légèrement supérieurs. Le précipité est suffisamment compact, facile à filtrer, le filtrat direct et les liquides de lavage contiennent à peine des traces de plomb.

Si, toutes choses égales d'ailleurs, la proportion de plomb est augmentée jusqu'à 0·2 *gr*, la dose de 3 *cc* de pyridine diluée (1 : 10) ne suffit plus à précipiter complètement le plomb (voir l'essai 4), et dans le filtrat direct le plomb se laisse nettement constater. Pour obtenir ici encore des valeurs exactes, la dose de pyridine diluée (1 : 10) doit être élevée à 15 *cc*.

Comme le montrent les essais 11—18, 5 *cc* d'alcool à 96% dans le liquide de précipitation et 4 *cc* respectivement de cet alcool et de pyridine (1 : 10) sont les proportions qui donnent les meilleurs résultats.

Tableau III.

No de l'essai	*mgr* de *Pb* mis en œuvre	Trouvé en *mgr* $PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	Addition en *cc* d'alcool à 96%	de pyridine 1:10	Repos après la précipitation	Liquide de lavage en *cc*	Note
1	100·3	129·5	100·4	108·2	100·4	1		24 h.	100 *cc* d'eau renfermant 2 *cc* de pyridine (1:10) et 1 *cc* d'alcool à 96% et saturée de CO_2	Le précipité est compact, les filtrats direct et de lavage contiennent à peine des traces de plomb.
2	60·2	77·8	60·3	64·9	60·2		3	12 h.		
3	40·1	51·9	40·2	43·2	40·1			24 h.	Même liquide, mais renfermant 2 *cc* d'alcool à 96%	Le plomb diminue dans le filtrat à mesure que la dose de pyridine augmente. Le liquide de lavage en renferme tout au plus des traces. Les valeurs trouvées pour le plomb s'élèvent successivement pour atteindre presque celles qu'exige le calcul.
4		257·0	199·2	—	—					
5		257·7	199·8	215·1	199·6		5	12 h.		
6		258·2	200·2	215·5	200·0		6			
7		258·4	200·3	216·2	200·6		8			
8		258·6	200·5	216·0	200·5	2	10	3 j.		
9		258·5	200·4	215·8	200·3		15	12 h.		
10	200·7	258·4	200·3	215·7	200·2		12	2 j.	De même, mais avec 12 *cc* de pyridine 1:10	Par suite d'une augmentation de la dose de pyridine la teneur en plomb s'accroît dans les filtrats de lavage.
11		258·7	200·6	216·1	200·6				100 *cc* d'eau renfermant 4 *cc* de pyridine 1:10 et 4 *cc* d'alcool à 96% et saturée de CO_2	Les filtrats direct et de lavage renferment à peine des traces de plomb.
12		256·3	198·7	—	—	35		12 h.	De même, mais avec 35 *cc* d'alcool à 96%	L'augmentation de la dose d'alcool fait nettement passer du plomb dans les filtrats.
13		258·7	200·6	216·0	200·5	5	15		De même, mais avec 5 *cc* d'alcool à 96%	Dans les deux filtrats à peine des traces de plomb.
14		253·2	196·3	—	—	6		5 h.	De même, mais avec 6 *cc* d'alcool à 96%	Voir la note de l'essai 9.
15		258·6	200·5	216·0	200·5	10		2 j.	Voir la note de l'essai 11	Voir la note de l'essai 13.
16	103·5	133·9	103·8	111·7	103·7			5 h.		Après neutralisation à la pyridine, repos de 5 minutes. Les filtrats sont limpides, le plomb s'y laisse à peine déceler.
17	62·1	80·5	62·4	67·5	62·6	5		12 h.		
18	41·4	53·6	41·5	44·9	41·6					

100 *cc* renferment 0·2 *gr* de *Pb* au maximum; durée de précipitation par CO_2: $^3/_4$ d'heure.

Un excès trop considérable de pyridine dans le liquide de lavage ou une proportion exagérée d'alcool dans les liquides de précipitation et de lavage (voir par exemple l'essai 12), rabaissent les chiffres obtenus pour le plomb et rendent en outre plus difficile le dépôt du précipité.

Le mode opératoire suivi dans les essais 16—18 diffère de celui des essais 11—15 en ce que, après neutralisation, la solution, prête à être précipitée, a d'abord été abandonnée au repos pendant 5 minutes environ, jusqu'à formation visible d'un sel de plomb basique. Cette manière de procéder a donné les meilleurs résultats (voir le tableau), et dans filtrat direct, comme aussi dans les liquides de lavage, le plomb s'est à peine laissé constater, étant de l'ordre de 10^{-5} *gr* environ.

Le même procédé a été employé pour doser le plomb en présence de sels alcalins ou d'ammonium. Les sels en question ($NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3) ont été ajoutés dans la proportion de 1 *gr* pour 100 *cc* de liquide à précipiter. Le repos après neutralisation était de 20 à 25 minutes. Voici, dans le tableau IV, les résultats obtenus dans ces essais.

Tableau IV.

No de l'essai	*mgr* de *Pb* mis en œuvre	Trouvé en *mgr* $PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	Addition d'azotate	Addition d'alcool à 96%	Addition de pyridine 1:10	Repos après la précipitation	Liquide de lavage	Note
1	207·1	267·5	207·4	223·4	207·3	1 *gr* de NH_4NO_3	5 *cc*	15 *cc*	12 h.	100 *cc* d'eau renfermant 4 *cc* de pyridine 1:10 et 4 *cc* d'alcool à 96% et saturée de CO_2 ¾ d'heure.	Dans les filtrats limpides le plomb se laisse à peine constater.
2		267·4	207·3	223·2	207·1	1 *gr* de $NaNO_3$					
3		267·7	207·5	223·5	207·4	1 *gr* de KNO_3					Les filtrats sont limpides, mais renferment des traces de plomb.

Volume: 100 *cc*. Précipitation par CO_2 (¾ d'heure) en présence de 1 *gr* d'azotate alcalin.

On reconnaît dans ce tableau que même en présence de 1 *gr* d'azotates en question notre méthode de dosage du plomb se laisse très bien utiliser. Dans le cas de l'azotate de potassium le chiffre trouvé est un peu plus fort que la teneur calculée ce qui est dû à une faible rétention de sel alcalin. Ajoutons que dans le filtrat direct de cet essai le plomb se laisse — après évaporation à faible volume — constater plus nettement que dans les essais 1 et 2.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que pour la quantité maximum de 0·2 *gr* de *Pb* dans 100 *cc* de volume total d'une solution sensiblement neutre le plomb se laisse doser à l'état de carbonate même en présence de 1 *gr* d'azotate alcalin ou d'ammonium si les conditions suivantes sont remplies: Après neutralisation au moyen de pyridine (1 : 10) en présence de méthylorange et après 5 minutes de repos, le liquide renfermant 5 *cc* d'alcool à 98% et 15 *cc* de pyridine (1 : 10) est précipité par l'acide carbonique qu'on introduit pendant $^3/_4$ d'heure. Le lavage est opéré par 100 *cc* d'un liquide saturé de gaz carbonique et renfermant 4 *cc* d'alcool à 96% et le même volume de pyridine diluée (1 : 10). Le précipité est pesé soit à l'état de carbonate (après dessiccation à 120°), soit après avoir été amené à l'état d'oxyde de plomb (par calcination).

Séparation, à l'état de carbonate, du plomb d'avec l'argent.

Le procédé de dosage du plomb décrit ci-dessus a été appliqué en outre à sa séparation d'avec l'argent, car dans ces conditions ce dernier métal n'est pas du tout précipité.[13])

Deux solutions étalons d'argent ont été préparées en dissolvant l'azotate d'argent Merck pro analysi de manière que 25 *cc* de liqueur renferment environ 0·1 *gr* d'argent. Le titre de ces solutions a été déterminé, d'une part, de la manière habituelle, sous forme de chlorure, d'autre part, en présence de la quantité de pyridine et d'acide azotique correspondant aux conditions dans lesquelles l'argent serait dosé dans le filtrat après le plomb.

Avec 25 *cc* de l'une de ces solutions étalons on a obtenu respectivement 136·8 et 136·9 *mgr* de chlorure d'argent, dans ce dernier cas en présence de 3 *cc* de pyridine diluée (1 : 10), ce qui correspond en moyenne à 102·9 *mgr* d'argent. Avec 50 *cc* de l'autre solution étalon la valeur trouvée était la même dans 2 essais, soit 102·9 *mgr* ou 197·4 *mgr* d'argent. Dans l'un de ces essais on a opéré en présence de 15 *cc* de pyridine diluée (1 : 10).[14])

La séparation du plomb d'avec l'argent a été opérée par le procédé signalé à propos du dosage du plomb (tableaux II et III, essais 16—18).

L'argent du filtrat a été dosé, toujours après acidulation par de l'acide azotique, de la manière habituelle à l'état de chlorure, au besoin après évaporation à un faible volume. Les résultats obtenus par le premier procédé se trouvent rassemblés dans le tableau V. (Voir p. 405.)

On voit par ce tableau que le procédé décrit permet d'obtenir pour le plomb, comme aussi pour l'argent, des chiffres satisfaisants (quoique dus à des compensations) tant que la quantité de plomb ne dépasse pas

Tableau V.

No de l'essai	*mgr* mis en œuvre *Pb*	*mgr* mis en œuvre *Ag*	Trouvé en *mgr* $PbCO_3$	Trouvé en *mgr* *Pb*	Trouvé en *mgr* *AgCl*	Trouvé en *mgr* *Ag*	Addition de pyridine 1:10 en *cc*	Repos après la précipitation	Liquide de lavage	Note
1	100·3		129·3	100·2	—	- -		3 j.		
2			129·7	100·5	136·6	102·8		2 j.		
3	40·1	102·9	52·0	40·3	136·8	102·9			100 *cc* renfermant 2 *cc* de pyridine 1 : 10	
4	60·2		78·5	60·8	136·5	102·7	3	12 h.		
5	80·3		103·8	80·4	136·8	102·9				
6	100·3	61·7	129·6	100·4	82·3	61·9				
7	60·2	82·3	77·5	60·0	109·7	82·5		2 j.		
8		61·7	129·3	100·2	—	- -		3 j.	De même, mais saturé ³/₄ d'heure par CO_2	Les filtrats sont faiblement troubles.
9	100·3	102·9	128·9	99·9	137·1	103·1	5	6 h.	Comme dans les essais 1 - 7	
10			129·6	100·4	137·1	103·1		12 h.	Comme dans 8	

Poids maximum: 0·1 *gr* de *Pb*, 0·1 *gr* d'*Ag*. Volume: 100 *cc*, en présence de 3—5 *cc* de pyridine; durée d'introduction du CO_2: ³/₄ d'heure.

0·1 *gr*, c'est-à-dire le poids pour la précipitation duquel, en liqueur sensiblement neutre, la dose de 3 à 5 *cc* de pyridine diluée (1 : 10) suffit encore.

Il subsiste toutefois l'inconvénient que, par suite de la proportion relativement faible de pyridine ajoutée, le carbonate précipite sous une forme assez fine, de sorte qu'il traverse aisément le creuset Gooch,[15]) que ce dernier soit garni d'une plaque filtrante (A_1) ou d'une couche d'amiante. Pour cette raison, le liquide de lavage présente toujours un léger trouble.

Les résultats obtenus par l'autre procédé, signalé à propos des essais 16—18 du tableau III, pour des poids de plomb allant jusqu'à 0·2 *gr*, des quantités maximum d'argent sensiblement les mêmes et un volume total de 100 *cc*, figurent dans le tableau VI.

Tableau VI.

No de l'ess	Mis en œuvre en *mgr*		Trouvé en *mgr*						Repos après la précipitation	Note
	Pb	*Ag*	$PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	*AgCl*	*Ag*		
1		98·8	267·5	207·4	223·4	207·3	131·3	98·8	12 h.	Les filtrats sont tout à fait limpides, le $PbCO_3$ desséché est presque blanc sauf dans les essais 5, 6 et 7 où il est légèrement grisâtre. De même dans ces derniers essais le *PbO* n'est pas jaune pur. Liquide de lavage: 100 *cc* d'eau saturée de CO_2 et renfermant 4 *cc* d'alcool à 96% et 4 *cc* de pyridine 1:10.
2	207·1	61·7			223·5	207·4	82·2	61·8		
3			267·1	207·1	223·2	207·1	262·0	197·0		
4	103·5		134·0	103·9	111·8	103·7	262·4	197·4	$3^3/_4$ h.	
5	62·1	197·4	80·7	62·5	67·3	62·4	262·7	197·7	12 h.	
6	20·7		26·7	20·7	22·3	20·7	262·5	197·5		
7	207·1		267·5	207·4	223·6	207·5	262·3	197·4		

Poids maximum: 0·2 *gr* de *Pb*, 0·2 *gr* d'*Ag*.

Volume: 100 *cc*, en présence de 5 *cc* d'alcool à 96% et 15 *cc* de pyridine (1 : 10). Durée d'introduction du CO_2 : $^3/_4$ d'heure.

A la différence du mode opératoire précédent on obtient ici des filtrats de lavage tout à fait limpides, des précipités compacts, faciles à filtrer, mais le plus souvent faiblement grisâtres ou violâtres, ce qui semble être dû à une réduction, quoique très peu considérable, de la solution argentique soit par les poussières, soit par les traces d'aldéhyde provenant de l'alcool mis en œuvre. Cependant, la quantité d'argent retenu par le précipité est si insignifiante que, ainsi qu'il sera montré plus bas, on ne peut pas la reconnaître par les réactions qualitatives courantes. Cette légère souillure ne devient plus perceptible qu'après la calcination du carbonate à l'état d'oxyde. Ce dernier présente en effet une nuance grisâtre. Celle-ci n'apparaît d'ailleurs pas du tout lorsqu'on opère la précipitation sans alcool. Malgré ce qu'on vient de dire, le procédé décrit ci-dessus fournit, tant pour le plomb que pour l'argent, des chiffres qui s'accordent pratiquement avec ceux qu'on calcule.

Le même procédé a été employé avec succès pour séparer le plomb et l'argent dans des solutions renfermant jusqu'à 1 *gr* d'azotates ($NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3) (voir le tableau VII). Ici non plus, la

quantité d'argent retenu par le précipité ne peut être décelée par les réactifs habituels, ainsi que le montre l'essai 4. Un précipité au poids de 267·4 *mgr*, recueilli au creuset Gooch à plaque filtrante (A_1), puis séché à 120° jusqu'à poids constant, présentait une couleur faiblement grisâtre. Après dissolution dans de l'acide azotique (1 : 3),[16]) le liquide obtenu a été évaporé à sec, le résidu a été humecté avec 3 gouttes d'acide azotique de même concentration, ramené par dilution à 100 *cc*, puis précipité de nouveau, cette fois-ci en solution exempte d'azotates alcalins. Le poids du précipité presque blanc était, après dessiccation à 120°, de 267·2 *mgr*, donc extrêmement voisin du chiffre 267·4 *mgr* obtenu lors de la première précipitation.

Tableau VII.

No de l'essai	mis en œuvre en *mgr*			Trouvé en *mgr*					Addition de 5 *cc* d'azotate à 20%	Repos après la précipitation	Note
	Pb	*Ag*	$PbCO_3$	*Pb*	*PbO*	*Pb*	*AgCl*	*Ag*			
1	103·5	197·4	133·9	103·8	111·9	103·8	262·2	197·3	NH_4NO_3	2 h.	Liquide de lavage (100 cc) comme dans les essais 1—7 du tableau VI. Précipité de $PbCO_3$ faiblement grisâtre dans les essais 1—6, blanc dans l'essai 7. Filtrats tout à fait limpides.
2	207·1	98·7	267·5	207·4	223·2	207·1	131·2	98·7		3½ h.	
3	103·5	197·4	133·9	103·8	111·9	103·8	262·2	197·3	$NaNO_3$	2 h.	
4	207·1	98·7	267·4*)	207·3	—	—	130·8	98·4	KNO_3	5 h.	
			267·2**)	207·1	223·2	207·1	—	—	—	1 h.	
5	2·0	134·2	2·7	2·0	2·2	2·0	178·7	134·4	NH_4NO_3	3½ h.	
6	207·1	1·9	267·6	207·4	223·3	207·2	2·7	2·0	KNO_3	4 h.	
7	***)	19·7	267·0	207·0	223·2	207·1	26·6	20·0	—	1 h.	

Poids maximum: 0·2 *gr* de *Pb*, 0·2 *gr* d'*Ag*.

Volume total: 100 *cc*, en présence de 5 *cc* d'alcool à 96%, de 15 *cc* de pyridine (1 : 10), et de 1 *gr* d'azotate alcalin. Durée d'introduction du CO_2 : $^3/_4$ d'heure.

*) Dissous dans HNO_3 1: 3, après évaporation, reprécipité sans addition d'azotate alcalin.

**) Pesé après la deuxième précipitation.

***) La précipitation a été opérée sans ajouter les 5 *cc* d'alcool à 96%. Le précipité de $PbCO_3$ est blanc, mais plus fin et se dépose plus lentement que dans les essais 1—6.

Dans le filtrat après la deuxième précipitation, concentré par évaporation, l'argent n'a pu être décelé ni par l'acide chlorhydrique ni par l'hydrogène sulfuré. L'insignifiant résidu grisâtre retenu dans le creuset Gooch et qui, après dessiccation à 120°, avait pesé 0·4 *mgr*, a complètement disparu lors de la calcination, ce qui est l'indice de traces de matières organiques qui avaient été carbonisées à 120°. Ceci explique la légère élévation des chiffres trouvés par rapport aux chiffres calculés.

Les notes jointes aux essais de ce tableau mettent en évidence que la filtration du précipité peut être opérée même après 1 heure de repos. Les essais 5 et 6 montrent que la méthode donne de bons résultats même dans le dosage de faibles quantités de plomb en présence de quantités considérables d'argent, et inversement. Dans l'essai 7 on a opéré la séparation du plomb d'avec l'argent par le même procédé, mais en solution exempte d'azotate et d'alcool (5 *cc*). Ici, le carbonate était presque blanc, l'oxyde obtenu par calcination, d'une belle couleur jaune sans taches grises. On voit par cela que même sans addition d'alcool au liquide à précipiter on peut obtenir des résultats tout à fait satisfaisants, à cette petite différence près que le précipité est un peu plus fin et se dépose plus lentement.

Pour enlever le carbonate de plomb à la plaque filtrante du creuset Gooch, l'acide azotique convient le mieux, l'oxyde de plomb (après calcination) est éliminé par le même acide chaud et additionné d'acide chlorhydrique. Après lavage à l'eau chaude, dessiccation et calcination (dans un four électrique Heraeus), le creuset à plaque filtrante est prêt à un nouvel usage.

En résumant ce qui a été dit plus haut voici comment nous recommandons de procéder pour doser le plomb et le séparer d'avec l'argent (même en présence éventuelle de sels alcalins ou d'ammonium):

Une solution sensiblement neutre,[17]) ne renfermant pas plus de 0·2 *gr* de plomb ou de 0·2 *gr* d'argent (en présence éventuelle de 1 *gr* au maximum d'azotate alcalin ou d'ammonium) est diluée par l'eau à 80 *cc*. Elle est ensuite additionnée de 5 *cc* d'alcool à 98 % de réaction neutre (lors de la séparation des deux métaux on peut se passer de l'alcool), puis neutralisée au moyen de pyridine diluée (1 : 10) en présence d'orangé méthyle (2—4 gouttes suffisent pour une solution sensiblement neutre). Le tout est abandonné au repos pendant 5—20 minutes, jusqu'à formation d'un léger trouble.

Après addition de 15 *cc* de pyridine diluée (1 : 10) aussi pure que possible, on fait passer, pendant $^3/_4$ d'heure, un courant modéré de gaz

carbonique (lavé dans une solution diluée d'azotate d'argent), jusqu'à ce que le précipité se soit rassemblé presque entièrement au fond du vase. Après un repos de 2 à 3 heures on introduit de nouveau du gaz carbonique, cette fois-ci pendant 5 minutes environ, on recueille le précipité, en aspirant légèrement, sur un creuset Gooch (A_1) à plaque filtrante et on le lave par 100 *cc* d'un liquide saturé d'acide carbonique et renfermant dans ce volume 4 *cc* d'alcool à 96% et 4 *cc* de pyridine diluée (1 : 10). Le précipité est desséché à 120° (2—3 heures suffisent complètement) jusqu'à poids constant ($Pb/PbCO_3 = 0{\cdot}2754$), ou bien transformé en oxyde par calcination, dans un creuset en porcelaine protecteur, dans la flamme d'un brûleur à gaz ordinaire ($Pb/PbO = 0{\cdot}9283$).

Le filtrat (s'agit-il de faibles quantités d'argent, on le concentre par évaporation) est d'abord neutralisé, en présence d'orangé méthyle, par de l'acide azotique (1 : 3) jusqu'à faible réaction acide (4—5 *cc* suffisent pour 15 *cc* de pyridine 1 : 10). Il est ensuite porté à l'ébullition, précipité par de l'acide chlorhydrique, après quoi on procède de la manière habituelle dans le dosage de l'argent.

Institut de Chimie analytique
à l'École Polytechnique tchèque de Brno
(Tchécoslovaquie).

Notes:

[1]) Jusqu'à présent, les composés insolubles suivants ont été utilisés: avec addition d'alcool: $PbCl_2$, $PbSO_4$ et $Pb(IO_3)_2$; $PbCrO_4$, molybdate, PbC_2O_4, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbCO_3$, $PbOHCNS$, PbO_2 par voie chimique et par voie électrolytique, PbS, Pb. Parmi ces corps le PbS et le PbO_2 présentent la moindre solubilité dans l'eau.

[2]) *Rép. chim. appl.* *4* (1862), 21.

[3]) A. Rüdisüle: *Nachweis, Bestimmung und Trennung der chem. Elemente.* Bd. III., p. 448. Glowes et Goleman: *Quantitative Analysis* 11 Ed. p. 91. H. Wölbling: *Lehrbuch der analytischen Chemie* p. 293.

[4]) A 19·9° C 100 *gr* d'eau dissolvent d'après divers auteurs: $1{\cdot}11 \,.\, 10^{-4}$, $1{\cdot}68 \,.\, 10^{-4}$, $1{\cdot}75 \,.\, 10^{-4}$ *gr* $PbCO_3$; $p_{LPbCO_3} = 13{\cdot}48$, donc $p_{CO_3''} = p_{Pb''} = 6{\cdot}74$.

[5]) *Bi, Sn, Sb, Fe'''*, *Al, Be, Cr'''*, *Ti''''*, *UO_2''*, *Th, Zr*; à la séparation du *Fe'''* d'avec *Mn''* la pyridine a été employée par J. A. Sanchez: *Bull. Soc. Chim.* (4), *9*, 880—881, 20/9—5/10.

[6]) *Z. anal. Chem.* *72* (1927), p. 207, voir aussi l'analogie chez *Mn, Zn, Ni, Co, Cu, Cd.*

[7]) *Z. anal. Chem.* *70* (1927), 448.

[8]) *Z. anal. Chem.* *67* (1925/26), 277.

[9]) *Z. anal. Chem.* *67* (1925/26), 278.

[10]) Exempt de bismuth.

[11]) La solubilité du sulfure de plomb dans l'eau est plus faible que celle du carbonate. 100 *gr* d'eau à la température ordinaire dissolvent $8{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}$ *gr* de *PbS*, de sorte que pour le sulfure $p_{Pb} = 14{\cdot}5$ contre $p_{Pb} = 6{\cdot}74$ pour le carbonate.

[12]) Fond à 879°.

[13]) $p_{LAg_2CO_3} = 11{\cdot}3$, donc $p_{CO_3''} = 3{\cdot}96$ contre $p_{CO_3''} = 6{\cdot}74$ pour le carbonate de plomb en solution aqueuse saturée.

[14]) 25 *cc* renferment donc 98·7 *mgr* d'argent.

[15]) Déjà pour 80 *cc* de liquide de lavage.

[16]) 15 *cc*.

[17]) Lorsque l'acidité est trop forte, on évapore l'excès d'acide azotique.

SOME REMARKS ON "A SIMPLE METHOD FOR THE SPECTROSCOPICAL CHARACTERIZATION OF ORGANIC DYESTUFFS AND OTHER COLOURED SUBSTANCES"

by JAROSLAV FORMÁNEK.

Under the above heading Dr. Chloupek published in this Journal, 1933, page 218 a method or methods which he recommends to be used for the spectroscopical analysis of organic dyestuffs and other coloured substances. Due to the fact that Dr. Chloupek considers the suggested method to be — especially with regards to its practical value — superior to my own method used in the spectroscopical analysis of organic dyestuffs and various coloured substances, and furthermore because the method he recommends is known for a considerable period of time, I consider it proper and to be entitled to it, to say a few words about the above paper.

Dr. Chloupek states that my "Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege" is an ancient publication printed in 1908 and 1912. A more careful study might have shown that in 1925 and 1927 further volumes of it have been published and that in the fourth part of my work the publication of the final part and of supplements has been promised.

According to Dr. Chloupek, my method does not seem to have gained very many followers probably because of the extensive personal experience needed for the correct interpretation of the results. Dr. Chloupek has so far demonstrated no experience in the spectroscopical analysis of organic dyestuffs, is not sufficiently acquainted with the spectroscopical analysis of dyestuffs, and cannot therefore give any expert opinion on somebody else's method for the determination of dyestuffs. This lack of knowledge of course explains why Dr. Chloupek has no idea of the value of my method as proved in the technical practis and has no knowledge of the reports published.

In my method no extensive personal experience is a condition sine qua non! Anybody who has a good eyesight and a talent for spektroscopical work learns the determination of dyestuffs by means of the

same easily and quickly. Not even an extraordinary accuracy of measurements is essential as, thanks to the smaller groups into which my system divides all the dyestuffs, the dyestuffs in question are found without difficulties.

While recommending a method for the determination of organic dyestuffs Dr. Chloupek uses as his chief and only argument the discrepancies in the determination of the maxima of the absorption bands of potassium permanganate as performed and published by various authors,[1]) but he fails to add, that most of these authors possessed unsuitable spectroscopes or obsolete spectrographs, which caused the discrepancies. On the other hand it is quite surprising that Dr. Chloupek does not report a single case which could prove the existing accuracy of the measurements of such maxima. Numerous dyestuffs possessing narrower bands in their absorption spectra may be measured, as shown in my work, with the accuracy of 2 to 5 Ångstrom, this being entirely sufficient for their determination and characterization, especially in the combination with the use of simple reagents I introduced and while working by means of a grating spectroscope and suitable eyepiece.

The method Dr. Chloupek proposes, and which he claims to be his own method, is known in various variations, in variations which have been worked out in a distinctly superior way for some seventy years.

Let us consider Dr. Chloupek's technique.

In order to obtain the course of the absorption curve Dr. Chloupek places in front of the slit the absorbing solution in the form of a prism. By means of the spectroscope he studies the absorbing solution arranged in an evenly increasing thickness, while into the solution containing a square absorption cell a rectangular glass prism is being placed. This method is nothing else but that one of Ångstrom of 1854[2]) and of Gladston of 1857,[3]) which authors placed the absorbing solution directly into a prismatic cell.

In his method Dr. Chloupek corrects the broken path of light before the slit by means of an "according inclination" of the light source. Gibbs in 1870[4]) corrects this error by means of a second prismatic cell of equal dimensions as the first one which, being filled with the solvent in question is placed in opposite position to the first cell. Such an arrangement must be considered of course theoretically more correct and superior as well as more feasible.

The same arrangement has been used by Melde[5]) in 1883. Kayser[6]) in 1905 writes: "F. Melde macht noch zwei andere *unbrauchbare* Vor-

schläge: Man solle in ein Gefäß die konzentrierte Lösung gießen, darüber vorsichtig das Lösungsmittel; dann bilde sich durch Diffusion eine Schicht, in welcher von unten nach oben die Konzentration abnimmt. Dieser Vorschlag ist unbrauchbar weil man die Konzentration in verschiedener Höhe nicht kennt!"

The absorption curve resulting in Dr. Chloupek's method (first method) may be substantially influenced by means of an accidental shaking of the cell, which shaking will mix or change the layers and concentrations; the same change may be caused by an accidental and irregular warming of the cell or of the liquid. It is furthermore to be suspected that such a development of the diffusion, which may allow the measuring, involves a considerable period of time.

The problem, whether the diffusion creates an absorption curve of a correct form remains an open question. It is to be suspected however that — especially in cases when the analyzed dyestuff contains a small admixture of another dyestuff and in cases of dyestuff mixtures — an irregular, false absorption curve will be obtained due to the varying diffusion-velocity of various dyestuffs.

The same complication must be expected when Dr. Chloupek makes a permanent sample for comparison out of a strip of an undeveloped photographic plate freed from silver salts. This method furthermore involves considerable work, may stir up the layers of the analyzed solution, to say nothing about the changes in the concentration of the single dyestuffs forming the mixture analyzed in the permanent strip after $^1/_2$—1 hour of washing of the plate.

Dr. Chloupek brings nothing new. His utilization of principles which are known to a serious scientific worker in spectroscopy for scores of years shows no improvement whatever. He does not say a word about a single one of his own measurements, he does not show a single picture of the curves determined by his method, both absolutely essential in the consideration of the value of his method, which he presents in a surprisingly vague manner.

Should Dr. Chloupek's method be of any value for the technical practice and find any followers, an atlas of absorption (extinction) curves of several thousands of dyestuffs and of their mixtures would have to be on hand. Nevertheless I presume that it would be quite impossible to find the curve of the analyzed dyestuff between those thousands of curves, to say nothing about the identification of dyestuff-mixtures; while on the other hand all such identifications are easily achieved using my own method.

Similar and better methods than that one of Dr. Chloupek have been suggested from time to time. They all disappeared because their authors published only a small number of actual measurements and because the methods were slow and laborious. Some of those methods (for example the spectrodensometric method) were theoretically correct, but because of the lack of an atlas they were totally useless for technical practice.

My own method found a broad use because I worked out and published so far the spectroscopic data of over 5000 dyestuffs and because I am working out supplements covering such dyestuffs which have been introduced on the market since the publication of the previous volumes.

Received October 26th, 1933.

The Institute of Chemical Engineering
of the Agricultural and Forestry Department,
The Czech Institute of Technology, Prague
(Vysoké Učení technické).

Literature.

[1]) Lange und Schusterius, *Z. physikal. Chem. 159*, p. 296 (1932).

[2]) A. J. Ångstrom: *Über die grüne Farbe der Pflanzen, Pogg. Ann. 93*, p. 475 (1854).

[3]) J. H. Gladston: *On the colour of salts in solution, each constituent of which is coloured. Phil. Mag., 14*, p. 418 (1857).

[4]) Gibbs, *Miscellaneous optical notices. Amer. Journ., 50*, p. 45 (1870).

[5]) Melde: *Über einige physikalische Versuche und Hilfseinrichtungen, Z. f. Instrumentenkunde, 3*, p. 338 (1883).

[6]) H. Kayser: *Handbuch der Spektroskopie*, vol. 3, p. 59 (1905).

COMMENTS UPON THE THIRD LAW OF THERMODYNAMICS

by V. NJEGOVAN.

The increase of "heat content" of a gas heated under constant pressure from absolute zero to a temperature T is given by the expression

$$Q = C'_p T + \int_0^T C'_p \, d T$$

where C'_p represents that part of the heat capacity which is dependent on temperature.

It can be inquired first, what may be the actual physical meaning of the quantity

$$Q' = \int_0^{C'_p} T \, d C'_p$$

As is known, the heat capacity of a gas is changing, when it is heated, translational, rotary and oscillatory motions, dissociation, nuclear and electron spin, ionization, and probably also other phenomena being the inner causes of this change. Provisionally the hypothetical degeneration of the gas in the neighbourhood of absolute zero will be left out of consideration.

All these phenomena occurring in the gas when it is heated, have this feature in common, that occasionally forces become important which externally did not appear to be operating before.

Thus hydrogen behaves at very low temperatures as a monatomic gas. With increasing translatory motion which, according to definition, has its origin only in the heat supplied from outside, the particles clearly come occasionally so near to each other, that the forces of attraction can come into play, the behaviour of a typically diatomic gas making its appearance. These attraction forces between the atoms are generally also the natural causes of rotation, vibration and dissociation.

Similar forces acting in the interior of the atom itself cause the nuclear and the electron spin, as well as the ionization. The attraction forces between the molecules come into being only with *real* gases, whereby still further changes of the heat capacity are brought about. However, provisionally only *ideal* gases will be considered here.

It must be noted that all these inner forces are causing *no* temperature increase, but only a change of the heat capacity. Their appearance is made possible just through giving them the opportunity of doing work. Wheras thus the integral $\int_0^T C'_p \, dT$ is representing the energy supplied from *outside*, the expression $\int_0^{C'_p} T \, dC'_p$ indicates evidently that part of the internal energy, which did not manifest itself before towards surroundings, and which now presents itself as *latent* heat. A certain part of the *inactive* internal energy was transformed into an *active* form having the character of a latent heat. The internal energy has thus changed *qualitatively*, but not quantitatively.

We shall denote the quantity $\int_0^{C'_p} T \, dC'_p$ as the *internal effect*.

Similar reasoning can be applied also to solids, though here the inner conditions are, of course, even much more complicated. However, the course of the curve is simpler for our further considerations. It is thus our intention to treat first solids and then gases. The liquid state will be provisionally left out of consideration entirely, because here the course of C_l in the neighbourhood of absolute zero is unknown, and thus it remains uncertain to what extent the third law is valid also here.

When grey tin is heated from absolute zero to the transition temperature $T_u = 291^0$ abs., the heat content is

$$Q_{gr} = \int_0^{T_u} C_{gr} \, dT, \tag{1}$$

the internal effect being

$$Q'_{gr} = \int_0^{C_{gr,u}} T \, dC_{gr}.$$

The total increase of the active energy of the body is therefore

$$\mathfrak{D}_{gr} = Q_{gr} + \mathbf{Q}'_{gr} = \int_0^{T_u} C_{gr}\, dT + \int_0^{C_{gr,\,u}} \boldsymbol{T}\, \boldsymbol{d}\, \mathbf{C}_{gr}. \tag{2}$$

Quite similarly we have for white tin the heat content

$$Q_w = \int_0^{C_{w,\,u}} C_w\, dT, \tag{3}$$

whereas the total increase of the *active* energy is

$$\mathfrak{D}_w = Q_w + \mathbf{Q}'_w = \int C_w\, dT + \int^{C_{w,\,u}} \boldsymbol{T}\, \boldsymbol{d}\, \mathbf{C}_w. \tag{4}$$

This conception must be applied consistently also to Kirchhoff's law. Instead of writing

$$L = L_0 + \int^{u} C_w\, dT - \int^{u} C_{gr}\, dT,$$

where L_0 is the heat of transition at the absolute zero point, one must thus express the law in the following more extended form:

$$\mathfrak{L} = L_0 + \int^{T_u} C_w\, dT - \int^{T_u} C_{gr}\, dT + \int^{C_{w,\,u}} \boldsymbol{T}\, \boldsymbol{d}\, \mathbf{C}_w - \int^{C_{gr,\,u}} \boldsymbol{T}\, \boldsymbol{d}\, \mathbf{C}_{gr} = L + \boldsymbol{L}'.$$

The heating of the grey tin from absolute zero up to the transition temperature and the further heat supply, till the transition is completed, will be described by the usual equation

$$Q_{w,\,u} = \int_0^{T_u} C_{gr}\, dT + \int_0^{T_u} C_w\, dT - \int_0^{T_u} C_{gr}\, dT = \int_0^{T_u} C_w\, dT.$$

In this instance $L_0 = 0$, according to Nernst's theorem.

According to our conception, however, the increase of the active energy is

$$\mathfrak{Q}_{w,u} = \int_0^{T_u} C_{gr}\, dT + \int_0^{C_{gr,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_{gr} + \int_0^{T_u} C_w\, dT - \int_0^{T_u} C_{gr}\, dT + \int_0^{C_{w,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_w -$$

$$\int_0^{C_{gr,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_{gr} = \int_0^{T_u} C_w\, dT + \int_0^{C_{w,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_w . \tag{4'}$$

Passing now on to the entropy it follows from the equations (1) and (3)

$$S_{gr} = \int_0^{T_u} C_{gr} \frac{dT}{T}$$

and

$$S_w = \int_0^{T_u} C_{gr} \frac{dT}{T} + \frac{L}{T} = \int_0^{T_u} C_w \frac{dT}{T} .$$

Using, however, our equations (2) and (4) we obtain

$$\mathfrak{S}_{gr} = \int_0^{T_u} C_{gr} \frac{dT}{T} + \frac{1}{\boldsymbol{T}} \int_0^{C_{gr,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_{gr} \tag{5}$$

$$\mathfrak{S}_w = \int_0^{T_u} C_w \frac{dT}{T} + \frac{1}{\boldsymbol{T}} \int_0^{C_{w,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_w = \int_0^{T_u} C_{gr} \frac{dT}{T} + \frac{1}{\boldsymbol{T}} \int_0^{C_{gr,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_{gr} + \frac{\mathfrak{L}}{T} . \tag{6}$$

One could object here that the additional terms

$$\frac{1}{\boldsymbol{T}} \int_0^{C_{gr,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_{gr} \qquad \text{and} \qquad \frac{1}{\boldsymbol{T}} \int_0^{C_{w,u}} \boldsymbol{T}\, d\boldsymbol{C}_w ,$$

should (analogously to the entropy in the narrower sense), be divided by T *before* integration. However, we must not forget that they have the character of a *latent* heat which does not cause any temperature increase. This conception may be perhaps not entirely plausible at first sight. However, when the expressions are integrated after having

been divided by T, we obtain for them values of C_{gr} and C_w which leads to a mathematical absurdity, as one can demonstrate easily.[1])

At this point also the relations

$$\frac{1}{T}\int_0^{C_{gr}} T\,dC_{gr} = C_{gr} - \frac{1}{T}\int_0^{T} C_{gr}\,dT$$

$$\frac{1}{T}\int_0^{C_w} T\,dC_w = C_w - \frac{1}{T}\int_0^{T} C_w\,dT$$

must be recalled to mind.

We shall now apply these considerations to Helmholtz's equation for the free energy (maximum work) and write:

$$\mathfrak{F} = -T\int_0^T \frac{\Omega}{T^2}\,dT = -T\int_0^T \frac{L}{T^2}\,dT - T\int_0^T \frac{L'}{T^2}\,dT =$$

$$= -T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_w - C_{gr})\,dT + \int_0^{C_{w,u}} T\,dC_w - \int_0^{C_{gr,u}} T\,dC_{gr}\,.$$

In integrating the second expression (with L') we must treat L' as a constant for the above mentioned reasons.

---

[1]) If we should have in the equations (5) and (6) C_{gr} instead of $\frac{1}{T}\int_0^{C_{gr}} T\,dC_{gr}$, and C_w instead of $\frac{1}{T}\int_0^{C_w} T\,dC_w$, it would follow therefrom

$$C_w - C_{gr} = \frac{1}{T}\int_0^{C_w} T\,dC_w - \frac{1}{T}\int_0^{C_{gr}} T\,dC_{gr},$$

because there we have

$$\int_0^T C_w\,\frac{dT}{T} = \int_0^T C_{gr}\,\frac{dT}{T} + \frac{L}{T}\,.$$

Herewith are corrected the present author's reflections in the *Arh. Hemiju i Farmaciju* 1932, *6*, 154. Comp. also *Z. Elektrochem.* 1925, *31*, 691 and *J. Chim. phys.* 1928, *25*, 65.

From the known measurements of Lange it is calculated, that the difference

$$\int_{o}^{C_{w,u}} T\,dC_w - \int_{o}^{C_{gr,u}} T\,dC_{gr} = (C_w - C_{gr})\,T_u - \int_{o}^{T_u} (C_w - C_{gr})\,dT \doteq 10 \text{ cal.}$$

has nearly the small value which had to be accounted for in order that the theorem of Nernst might be fulfilled exactly.[2])

All these considerations can be applied also to gases. We shall consider here the case of sublimation of a solid, in order to evade the liquid state.

The heat content of the gas at the temperature of sublimation T_s be described, as usual, by the following equation:

$$Q_{gas} = \int_{o}^{T_s} C_s\,dT + L_o + C_p^o\,T + \int_{o}^{T_s} C'_p\,dT - \int_{o}^{T_s} C_s\,dT =$$

$$= C_p^o\,T + \int_{o}^{T_s} C'_p\,dT + L_o\,.$$

Here C'_p is again that part of the heat capacity of the gas which is dependent on temperature, and C_s the heat capacity of the solid state as a function of temperature.

The corresponding entropy equation is

$$S_{gas} = \int_{o}^{T_s} C_s \frac{dT}{T} + \frac{L_o}{T} + C_p^o + \frac{1}{T}\int_{o}^{T_s} C'_p\,dT - \frac{1}{T}\int_{o}^{T_s} C_s\,dT$$

or also

$$S_{gas} = C_p^o \ln T + \int_{o}^{T_s} C'_p \frac{dT}{T} - R \ln p + S_p^o\,.$$

---

[2]) A. Eucken: *Lehrbuch der chemischen Physik*, Leipzig 1930, p. 159; *Z. physikal. Chem.* 1924, *110*, 343.

The total increase of the active energy is in this instance

$$\mathfrak{D}_{gas} = \int_0^{T_s} C_s\, dT + \int_0^{C_{s,s}} T\, dC_s + L_0 + C_p^0\, T + \int_0^{T_s} C'_p\, dT -$$

$$- \int_0^{T_s} C_s\, dT + \int_0^{C_{p,s}} T\, dC'_p - \int_0^{C_{s,s}} T\, dC_s =$$

$$= C_p^0\, T + \int_0^{T_s} C'_p\, dT + \int_0^{C'_{p,s}} T\, dC'_p + L_0\,.$$

The corresponding increase of entropy in our extended sense would be

$$\mathfrak{S}_{gas} = \int_0^{T_s} C_s \frac{dT}{T} + \frac{1}{T}\int_0^{C_{s,s}} T\, dC_s + \frac{L_0}{T} + C_p^0 + \frac{1}{T}\int_0^{T_s} C'_p\, dT -$$

$$- \frac{1}{T}\int_0^{T_s} C_s\, dT + \frac{1}{T}\int_0^{C'_{p,s}} T\, dC'_p - \frac{1}{T}\int_0^{C_{s,s}} T\, dC_s =$$

$$= S_{gas} + \frac{1}{T}\int_0^{T_s} T\, dC'_p$$

$$= C_p^0 \ln T_s + \int_0^{T_s} C'_p \frac{dT}{T} - R \ln p + S_p^0 + \frac{1}{T}\int_0^{C'_p} T\, dC'_p =$$

$$= C_p^0 \ln T_s + \int_0^{T_s} C'_p \frac{dT}{T} - R \ln p + \mathfrak{S}_p^0\,. \qquad (7)$$

From the equations (5), (6) and (7) it follows that, according to this conception, a comparatively small additional term has to be added to the entropy. When an allotropic or a polymorphic modification is transformed into another one, the term corresponding to the disappeared form is always compensated, it remains thus always behind with gases. However, because it vanishes at low, as well as at "ordinary" tempera-

tures, it will have scarcely any perceptible influence on the magnitude of the entropy at 298·1° abs. Only at high temperatures will this additional entropy term acquire a value worth consideration.

Applying now our considerations to the Clapeyron-Clausius' vapour pressure formula we obtain

$$\log p = \frac{1}{2\cdot 3\,R}\int_0^T \frac{l}{T^2}\,dT + \frac{1}{2\cdot 3\,R}\int_0^T \frac{l'}{T^2}\,dT + i_o =$$

$$= \frac{1}{2\cdot 3\,R}\int \frac{l}{T^2}\,dT - \frac{1}{2\cdot 3\,RT}\int_0^{C'_p} T\,dC'_p + \frac{1}{2\cdot 3\,RT}\int_0^{C_s} T\,dC_s + i_o,$$

and putting

$$-\frac{1}{2\cdot 3\,RT}\int_0^{C'_p} T\,dC'_p + \frac{1}{2\cdot 3\,RT}\int_0^{C_s} T\,dC_s = -i_p + i_s,$$

evidently

$$\mathrm{i} = i_o - i_p + i_s$$

is that quantity which is determined empirically and which A. Eucken[3]) designates, as is known, the "vapour pressure constant" (j_p), to distinguish it from the "chemical constant" (j_k).

However, because i_p usually vanishes at the sublimation temperature, the quantity $i_o + i_s$ is actually determined as the "vapour pressure constant" i. In passing on to the affinity equation the expressions referring to the solid state are cancelled, thus also i_s, and we have for a homogeneous gas reaction

$$\Sigma n(i_o - i_p) = I_o - \Sigma n i_p = \mathfrak{J}. \tag{8}$$

Because, however, i_p for individual gases, as well as $\Sigma n i_p$ for the whole gas reaction, even at high temperatures, is still comparatively small, practically

$$\Sigma n\, i_o = I_o = \mathfrak{J}, \tag{8'}$$

whereby i_o can signify nothing else but the statistically calculated "chemical constant" in the above mentioned terminology of Eucken (j_k). The value of $\Sigma n i_p$ occurs in the equation (8) as a small correction. Thus, for the instance of water formation, it is calculated from the

[3]) l. c., p. 286.

equations for C_p set up by G. N. Lewis and M. Randall, that for 1400° abs. $\Sigma n i_p = -0{\cdot}13$, due regard being paid also to the decrease of C_p of hydrogen at very low temperatures.

Through the falling off of the term i_s in passing from the vapour pressure equation to the affinity equation, those discrepancies are explained, to which attention first had been called by A. Eucken.

From all this it is evident that besides thermodynamics in the narrower sense (external thermodynamics) we have to distinguish also an internal thermodynamics.

Summary.

In heating a body from absolute zero to a higher temperature we have to distinguish besides, in addition to the heat content, also an "internal" effect of the form $\int_0^C T dC$. As this energy quantity has the character of a latent heat, its entropy is given by the expression $\frac{1}{T}\int_0^C T dC$. This conception applied to the Clapeyron-Clausius vapour pressure equation and to Helmholtz's equation for free energy explains some apparent deviations from the third law of thermodynamics.

The Technical Faculty of the University, Zagreb (Jugoslavia), January 1st, 1933.

Received, February 23rd, 1933.

AN ATTEMPT TO EXPRESS THE CHEMICAL CONSTANT THERMODYNAMICALLY

by V. NJEGOVAN.

At present we have not yet any thermodynamic expression for the chemical constant, and thus also for the indeterminate thermodynamic constant of the free energy.

The conception of an internal effect[1]) advanced by the present author leads to the idea that the chemical constant may be reduced also to this effect.

Writing the extended Clapeyron-Clausius vapour pressure formula for the sublimation in the expanded form and putting

$$i_o = \log p' \tag{1}$$

we obtain

$$\log p = \frac{1}{2,3R}\int_o^T \frac{l}{T^2}\,dT + \frac{1}{2,3R}\int_o^T \frac{l'}{T^2}\,dT = -\frac{l_o}{2,3RT} + \frac{C_p^o}{R}\log T -$$

$$-\frac{1}{2,3R}\left(\frac{1}{T}\int_o^T C'_p\,dT - \int_o^T C'_p\,\frac{dT}{T}\right) + \frac{1}{2,3R}\left(\frac{1}{T}\int_o^T C_s\,dT - \int_o^T C_s\,\frac{dT}{T}\right) -$$

$$-\frac{1}{2,3RT}\int_o^{C'_p} T\,dC'_p + \frac{1}{2,3RT}\int_o^{C_s} T\,dC_s + \log p'.$$

It is assumed that the gas remains ideal down to the lowest temperatures and that no degeneration of the gas takes place. The degeneration is besides only hypothetical under the supposition that Nernst's theorem is valid also for gases. Under this assumption the above equation is reduced for 1° abs. to

$$\log p_o = -\frac{l_o}{2,3R} + \log p'_o \tag{2}$$

[1]) *Collection* 1933, *5*, 415.

and it is seen, that this expression represents actually the integration constant of the vapour pressure equation, whereas p_o is the vapour pressure at 1° abs. With increasing temperature also the term $\log p'_o$ increases, which at the sublimation point at 1 atm. and temperature T_s attains the maximum value

$$i_o = \log p'_s .$$

In the extended expression for the so called entropy constant of ideal gases we should have

$$\mathfrak{S}_o = 2,3\,R\,i_o + C^o_p + \frac{1}{T_s}\int_o^{C'_{p,s}} T\,d\,C'_p . \tag{3}$$

Now putting in the above value for i_o we obtain

$$\mathfrak{S}_o = 2,3\,R \log p'_s + C^o_p + \frac{1}{T_s}\int_o^{C'_{p,s}} T\,d\,C'_p .$$

Passing on to the energy equation

$$T_s\,\mathfrak{S}_o = 2,3\,R\,T_s \log p'_s + T\,C^o_p + \int_o^{C'_{p,s}} T\,d\,C'_p$$

or after differentiation at constant temperature

$$\delta\,Q' = 2,3\,R\,T_s\,d \log p'_s + T_s\,d\,C'_{p,s} = v\,dp' + T_s\,d\,C'_{p,s}$$

whereby the expression $v\,dp'$ represents, according to definition, the increase of free energy (apparently at the expense of the inactive internal energy).

After integration and passing on to the entropy equation, we obtain

$$\mathfrak{S}_o = \frac{1}{T_s}\int_o^{p',s} v\,dp' + \frac{1}{T_s}\int_o^{C'_{p,s}} T\,d\,C'_p + C^o_p .$$

C^o_p would be thus the increase of entropy by sublimation at 1° abs. to be reckoned on the account of the inactive internal energy.

From the equation (1), (2) and (3) it follows

$$2,3\,R\,i_o = \frac{1}{T_s}\int_o^{p',s} v\,dp'$$

$$i_o = \frac{1}{2,3\,R\,T_s} \int_o^{p'_s} v\,dp' = \log p_s . \tag{4}$$

The sublimation takes place when the vapour pressure (p) has attained the value of the atmospheric pressure. Accordingly p' will reach its maximum value at the sublimation point. This value (p'_s) is retained also at higher temperatures as long as no dissociation has occurred. In case of dissociation the molecules change quantitatively as well as qualitatively. Besides the number of molecules also the total pressure p changes relatively, the partial pressure p', and thus the "chemical constant" $i_o = \log p'_s$ changing also.

Now, what is valid for the chemical constant, must, of course, be valid also for the thermodynamic constant I_o, and we have

$$I_o = \Sigma i_o = \Sigma \frac{1}{2,3\,R\,T_s} \int_o^{p'_s} v\,dp' = \Sigma \log p'_s .$$

For this conception we have apparently as yet no experimental verification.

Received, April 29th, 1933.

The Technical Faculty of the University,
Zagreb, Jugoslavia, March 31st, 1933.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXIV. — THE SUPPRESSIVE EFFECT OF CERTAIN ALKALOIDS ON THE MAXIMUM OF CURRENT DUE TO ELECTROREDUCTION OF OXYGEN

by ELJI HAMAMOTO.

It is a known fact, that with the dropping mercury kathode, the current voltage curve due to the atmospheric oxygen dissolved in dilute electrolyte solutions (0·0012 *gr* equivalent under the normal pressure of air at room temperature) shows a prominent maximum.

A suppressive effect on the maximum due to some adsorptive substance present in the dilute electrolyte solution has been thoroughly investigated by many authors.

For example, E. Varasova[1]) studied the effect of inorganic compounds and soap, J. Rasch[2]), that of fatty acids, and B. Gosman and J. Heyrovský[3]), those of petroleum oil and naphtha. Recent work of B. Raýman[4]) dealt with organic dyes.

The present author has studied the effect of certain alkaloids on the maximum of current voltage curves due to the electro-reduction of atmospheric oxygen by the same method as was applied by B. Raýman.

B. Raýman took as characteristic that molar dilution of an organic dyestuff, in which the maximum of the current voltage curve due to the electro-reduction of atmospheric oxygen in 10^{-3} *n. KCl* was suppressed by one half. This he regarded as expressing the adsorbability of the dye, denoting the adsorbability of organic substances in *n.* 10^4 litres per one mol.

Like B. Raýman, the present author takes as a measure of degree of adsorption of a substance that molar dilution of the substance dissolved in 1×10^{-3} *n. KCl* solution which is sufficient to reduce the maximum of oxygen to the half of its original height. The value expressed by $n \times 10^4$ litres per 1 mol was taken as an electro-chemical adsorbability coefficient.

Experiments.

The measurements were carried out with a polarograph and with the dropping mercury kathode. The temperature at which all experiments were carried out was $20^0 \pm 1^0$ C. The solvent for the examined alkaloids was a 1×10^{-3} *n*. solution of potassium chloride from E. Merck. The *pH* value of this *KCl* solution was 6·07 (≐ 6·0). The dropping time of the mercury kathode was 2·5 secs. per drop at 0 volt. The galvanometer was Yanagimoto's moving-coil mirror galvanometer with a sensitivity of 1×10^{-8} amp. per *cm/m* and a half period of swing of 2 secs. The sensitivity of the galvanometer was reduced by a shunt so as to give a maximum of 13×10^{-8} amp. with a pure 10^{-3} *n*. *KCl* solution.

I. Morphine hydrochloride.

A 10^{-4} molar solution of morphine hydrochloride dissolved in 10^{-3} *n*. *KCl* was diluted with the 10^{-3} *n*. *KCl* solution as shown in the following Table I.

Table I.

The relation between the maximum of current and the concentration of morphine hydrochloride.

No	Composition of the solutions: 10^{-4} molar solution of morphine hydrochloride taken	10^{-3} *n*. solution of *KCl* added	Final concentration of morphine hydrochloride *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	log *C*	Height of the maximum of oxygen *l'* (in 10^{-8} amp.)	log (*l*—*l'*)
1.	0·0 *cc*	15·0 *ccs*	0·00	—	13·0*	—
2.	0·5	14·5	3·33	0·52244	12·8	0·00673
3.	1·0	14·0	6·67	1·82413	10·2	0·10534
4.	1·5	13·5	10·00	1·00000	8·5	0·18452
5.	1·75	13·25	11·64	1·06595	7·0	0·26884
6.	2·0	13·0	13·32	1·12450	5·7	0·35807
7.	2·5	12·5	16·65	1·22141	5·5	0·37358
8.	3·0	12·0	20·00	1·30103	4·6	0·45118
9.	4·0	11·0	26·62	1·42521	3·2	0·60879
10.	5·0	10·0	33·33	1·52244	3·1	0·62258
11.	6·0	9·0	40·0	1·60206	2·4	0·73373
12.	7·0	8·0	46·6	1·66839	2·6	0·69897
13.	10·0	5·0	66·6	1·82347	2·3	0·75221

*) $l = 13·0$.

The *pH* value of each solution was measured potentiometrically with the hydrogen electrode. The results of the experiments are as follows: the *pH* value of a $3{\cdot}33 \times 10^{-6}$ molar solution of morphine hydrochloride was 6·03, that of a $33{\cdot}3 \times 10^{-6}$ molar solution was 6·10.

These results tell us that we may neglect the effect of the *pH* value in these adsorption phenomena, because the *pH* value of a *KCl* solution, which was found to be 6·07, was not appreciably changed by the addition of a small quantity of morphine hydrochloride. A series of many solutions with different concentrations of morphine hydrochloride was polarographed, the current voltage curves showing that the suppressive action on the maximum of oxygen increases gradually with the addition of morphine hydrochloride. Fig. 1 represents one of the polarograms obtained.

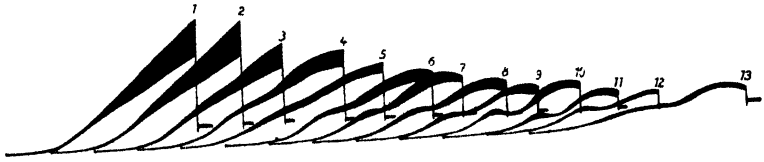


Fig. 1.

The present author assumed with Prof. Heyrovský and his school that the suppressive action on the maximum is due to the adsorption of morphine on the mercury surface.

Moreover, the present author assumes that if the adsorption of morphine on the dropping mercury reaches equilibrium during the dropping time in spite of the increasing and renewing of the mercury surface, the suppressive action (in other words the adsorbability of morphine on the polarized mercury surface) should be a direct measure of the adsorption. Thus this suppressive effect which can be expressed by the difference of height of the maximum without morphine hydrochloride and that with morphine hydrochloride

$$(l - l') \ldots\ldots \text{ (l being the height of the maximum)}$$

should be directly proportional to that part of the surface of mercury which is occupied by the morphine hydrochloride; assuming a monomolecular layer of adsorbed molecules, the latter area is directly proportional to the adsorbed morphine hydrochloride. If it be so, we may apply Freundlich's isothermal adsorption formula.

$$-l' = aC^{\frac{1}{n}} \ldots\ldots (1)$$

Or expressed in logarithms

$$\log (l-l') = \log a + \frac{1}{n} \log C \ldots\ldots (2)$$

In Fig. 2 $\log (l-l')$ is taken as ordinate and $\log C$ as abscissa. This result shows that the relation between $\log (l-l')$ and $\log C$ is a linear one.

Thus the assumption suggested by the present author is in accord with Freundlich's adsorption formula.

The slope ϑ of the straight line in Fig. 2, can be read from the graph and thus allows us to calculate $\frac{1}{n}$ from $\tan \vartheta$.

That is

$$\tan \vartheta = \frac{1}{n} = 0{\cdot}733 \quad n = 1{\cdot}37.$$

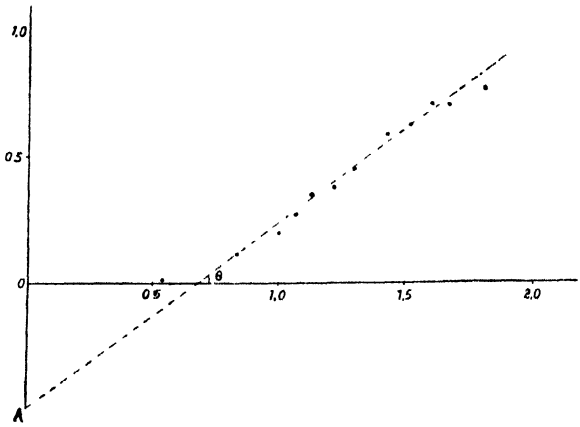


Fig. 2.

In Fig. 2 let A be the point of intersection of the straight line with the Y axis, then

$$AO = \log a.$$

Therefore,

$$\log (l-l') = AO + \tan \vartheta \log C \ldots\ldots (3).$$

In the present experiment, the concentration C_a at which the maximum was suppressed to its half, that is,

$$l' = \frac{l}{2} = 6{\cdot}5 \times 10^{-8} \text{ amp.},$$

is graphically found to be $12{\cdot}63 \times 10^{-6}$.

The reciprocal of this value, that is, $\frac{1}{C_a} = V_a = 7{\cdot}92 \times 10^4$ is an electrochemical adsorbability coefficient. Thus the electro-chemical adsorbability coefficient characterising morphine hydrochloride is found to be 7·92 (in 10^4 liters).*)

*) *Note of the editor.* If the formation of a monomolecular layer adsorbed around the mercury drop is assumed, it seems plausible to express the adsorption in terms of Langmuir's isotherm, which has been recently successfully applied by P. Herasymenko and I. Šlendyk to processes at the dropping mercury kathode. (Comp. *Zeit. f. physik. Chem.* [1930], A. *149*, p. 123).

According to this point of view the number of oxygen molecules, n, adsorbed at a unit area is given by

$$n = \frac{Z \,.\, \omega \,.\, C}{1 + \omega \,.\, C}$$

where Z is the total number of places for molecules available in the surface layer, C the bulk concentration of oxygen and ω the adsorption coefficient characterising the force which holds the particle in the interface.

If a new substance, e. g. an alkaloid be added, the number of places available in the surface layer is partly occupied by the alkaloid molecules so that the spaces available for oxygen become now

$$n' = \frac{Z \,.\, \omega \,.\, C}{1 + \omega \,.\, C + \omega' \,.\, C'},$$

where ω' and C' express the adsorption coefficient and the concentration of the alkaloid.

Now the maximal current, which is equal to the rate of adsorption of oxygen, can be taken as proportional to the number of molecules, n, which would be adsorbed at the final equilibrium of adsorption. Thus the maximal current,

$$l = K \,.\, \frac{Z \,.\, \omega \,.\, C}{1 + \omega \,.\, C}.$$

The maximum is, however, lowered by the adsorption of a certain number of molecules of the alkaloid which occupy some places of the interface, depressing the maximum to a lower value, l', which has to be proportional to n', or

$$l' = K \,.\, \frac{Z \,.\, \omega \,.\, C}{1 + \omega \,.\, C + \omega' \,.\, C'}.$$

In the case of a 50% suppression of the maximum we have

$$\frac{l}{l'} = 2 = \frac{1 + \omega C + \omega' C'}{1 + \omega C} = \frac{k + \omega' C'}{k} = 1 + \frac{\omega' C'}{k}$$

from which

$$\frac{1}{C'} = k \,.\, \omega' = V_a \,.$$

i. e. *the physical meaning of the dilution at which a 50% suppression of the maximum is effected is a quantity proportional to the adsorption coefficient in Langmuir's adsorption isotherm.* *J. Heyrovský.*

II. Atropine sulphate.

A similar experiment was carried out with atropine sulphate. The experimental results obtained with atropine sulphate are shown in Table II.

Table II.

The relation between the maximum of current and the concentration of atropine sulphate.

No	Composition of the solution: 10^{-4} molar solution of atropine sulphate taken	10^{-3} *n.* solution of *KCl* added	Final concentration of atropine sulphate *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	Height of the maximum of oxygen *l* (in 10^{-8} amp.)
1.	0·0 *cc*	15·0 *ccs*	0·00	13·0*
2.	0·25	14·75	1·67	11·9
3.	0·4	14·6	2·67	8·0
4.	0·5	14·5	3·33	6·7
5.	0·6	14·4	4·00	6·6
6.	1·0	14·0	6·66	5·25
7.	1·5	13·5	10·00	3·2
8.	2·0	13·0	13·33	2·0
9.	5·0	10·0	33·33	—

The electro-chemical adsorbability coefficient of atropine sulphate calculated from Table II is 23·98.

III. Papaverine hydrochloride.

The experimental results of this alkaloid are shown in Table III.

Table III.

The relation between the maximum of current and the concentration of papaverine hydrochloride.

No	Composition of the solutions: 10^{-4} molar solution of papaverine hydrochloride taken	10^{-3} *n.* solution of *KCl* added	Final concentration of papaverine hydrochloride *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	Height of the maximum of oxygen *l* (in 10^{-8} amp.)
1.	0·0 *cc*	15·0 *ccs*	0·00	13·0*
2.	0·5	14·5	3·33	10·6

*) $l = 13·0$.

No	Composition of the solutions: 10^{-4} molar solution of papaverine hydrochloride taken	10^{-3} *n.* solution of *KCl* added	Final concentration of papaverine hydrochloride *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	Height of the maximum of oxygen *l* (in 10^{-8} amp.)
3.	0·9 *cc*	14·1 *ccs*	6·00	6·5
4.	1·0	14·0	6·66	6·2
5.	1·5	13·5	10·00	3·6
6.	2·0	13·0	13·33	2·3
7.	3·0	12·0	20·00	0·8

The electro-chemical adsorbability coefficient of papaverine hydrochloride is 16·67.

IV. Quinine hydrochloride.

Similar experiments were carried out with this alkaloid and the results are shown in Table IV.

Table IV.

The relation between the maximum of current and the concentration of quinine hydrochloride.

No	Composition of the solutions: 10^{-4} molar solution of quinine hydrochloride taken	10^{-3} *n.* solution of *KCl* added	Final concentration of quinine hydrochloride *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	Height of the maximum of oxygen *l* (in 10^{-8} amp.)
1.	0·0 *cc*	15·0 *ccs*	0·00	13·0*
2.	0·5	14·5	3·33	10·7
3.	0·75	14·25	5·00	8·25
4.	1·0	14·0	6·66	6·9
5.	1·1	13·9	7·33	6·0
6.	1·25	13·75	8·33	5·5
7.	1·5	13·5	10·00	4·3

The graphically determined adsorbability coefficient of quinine hydrochloride is 16·98.

V. Strychnine nitrate.

In a similar manner, the experimental results with this alkaloid are shown in Table V.

*) $l = 13·0$.

Table V.

The relation between the maximum of current and the concentration of strychnine nitrate.

No	Composition of the solutions. 10^{-4} molar solution of strychnine nitrate taken	10^{-3} *n.* solution of *KCl* added	Final concentration of strychnine nitrate *C* ($\times 10^{-6}$ molar)	Height of the maximum of oxygen *l* (in 10^{-5} amp.)
1.	0·0 *cc*	15·0 *ccs*	0·00	13·0*
2.	0·5	14·5	3·33	10·5
3.	0·75	14·25	5·00	7·4
4.	1·0	14·0	6·66	6·1
5.	1·25	13·75	8·33	4·6
6.	1·5	13·5	10·00	4·4
7.	2·0	13·0	13·33	3·3

The graphically determined adsorbability coefficient of this alkaloid is 13·04.

Conclusion.

It is a well known fact that the surface activity of alkaloids is much affected by change of the *pH* value of the solution, i. e. the free alkaloid and alkaloid ion have different surface activities. However, as in the present investigations the experiments were carried out with very dilute solutions of alkaloid salts — e. g. morphine hydrochloride 10^{-6} molar — where the presence of alkaloid salts did not appreciably change the *pH* value of the electrolyte solution, we may neglect the change of *pH*. Comparing the results obtained with those from organic dyestuffs by B. Rayman, the author ascertained that the adsorbability coefficients of both the organic dyestuffs and of the alkaloids investigated are approximately of the same order of magnitude. In other words, the alkaloids have from 10^3 to 10^5 times greater adsorbability coefficients than the lower fatty acids investigated by J. Rasch.

From the applicability of Freundlich's isothermal adsorption formula to the suppressive effect of alkaloids on the maximum of the current-voltage curve due to the reduction of oxygen, we may conclude that the adsorption approaches the equilibrium state in a relatively short time, that is, in the dropping time of the mercury drop which is about 3 seconds.

*) $l = 13{\cdot}0$.

Further, the suppressive effect of alkaloids on the maximum of the curve may be ascribed to the monomolecular adsorption of the alkaloid on the surface of the mercury electrode.

The following adsorbability coefficients of alkaloids on the mercury surface were obtained:

Alkaloid	$1/C_a = V_a$
Atropine sulphate	$23{\cdot}98 \times 10^4$ liters
Quinine hydrochloride	16·98 ,,
Papaverine hydrochloride	16·67 ,,
Strychnine nitrate	13·04 ,,
Morphine hydrochloride	7·92 ,,

The author wishes to express his thanks to Professor Masuzo Shikata, Assistant Professor Isamu Tachi and also to Professor Shunjiro Hattori, with whose advice and kind assistance he was enabled to carry out this investigation.

Received May 1933.

Children's Clinic,
Director Professor Shunjiro Hattori,
Kyoto Imperial University.

Literature.

[1]) E. Varasova: *Collection*, 1930, *2*, 8.
[2]) J. Rasch: *ibid.*, 1929, *1*, 560.
[3]) J. Heyrovský and M. Dillinger: *ibid.* 1930, *2*, 626.
[4]) B. Raýman: *ibid.*, 1931, *3*, 314.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXV. — THE ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SOLUTIONS OF BERYLLIUM SALTS

by W. KEMULA and M. MICHALSKI.

In the table of the deposition potentials of metals at the dropping mercury kathode compiled from the papers by J. Heyrovský and collaborators the value of the deposition potential of beryllium is lacking. In G. Semerano's monograph[1]) which was published after the experiments described in this paper were completed, there is a note that "the electrolysis of beryllium salts does not give satisfactory results because of the strong hydrolysis". We have found, however, that under certain conditions the above difficulty can be overcome. A study of the deposition potential of beryllium seemed, moreover, interesting also from the analytical point of view for the qualitative and quantitative determination of this element in the presence of other cations.

Experimental part.

1. *Apparatus*. The usual polarographic apparatus was employed.[2]) The mirror galvanometer had the sensitivity of $2{\cdot}7 \times 10^{-9}$ amp. per *mm* of the scale, the half period of swing of 4·6 sec. and the internal resistance of 600 ohms.

The anode potential was compared with that of a normal calomel electrode.

The electrolysis was carried out in the hydrogen atmosphere. The mercury used for electrodes was twice redistilled.

The glass capillaries for the dropping kathode had the rate of dropping of 5—6 sec. in distilled water, the level of the mercury in the reservoir being 60 *cms* above the solution.

2. *The preparation of beryllium salt solutions*. Because it was impossible to obtain pure specimens of beryllium salts, they had to be prepared in our laboratory.

Beryllium chloride, $BeCl_2$, was prepared by dissolving a weighed amount of metallic beryllium supplied by A. Hilger (London) in an equivalent amount of dilute hydrochloric acid. In the certificate of this firm it was stated that the amount of impurities in the metal did not exceed 0·74%.

After repeated evaporation of beryllium chloride from solutions in distilled water the salt obtained was dissolved in water in a measuring flask.

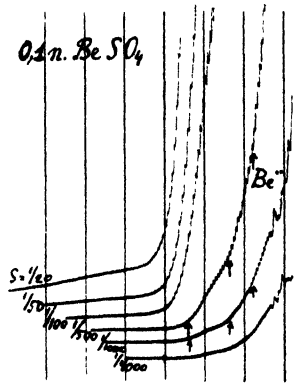


Fig. 1.
Current-voltage curves of 0·1 n $BeSO_4$ at different sensitivities of the galvanometer.

Beryllium sulphate $BeSO_4 . 4\,H_2O$ was prepared according to Vanino (*Preparative Chemie*, 2 ed. Vol. I, p. 420) from beryllium carbonate by dissolution in an equivalent amount of sulphuric acid. The solution was then concentrated over waterbath to crystallisation, three times recrystallised and dried on air. A weighed amount of this salt was dissolved in water in a measuring flask.

Other substances used were of guaranteed purity.

3. *The determination of the deposition potential of beryllium.* The solutions of beryllium salts were electrolysed in the usual polarographic arrangement. Because beryllium salts are to a great extent hydrolysed[3]) it was to be expected that a "wave" on the current-voltage curve, due to the electro-deposition of hydrogen will appear on the polarograms. The preliminary experiments have shown, indeed, that hydrogen ions resulting from the hydrolysis of beryllium salts produced the increase of the current before the deposition potential of beryllium was attained. It was thus necessary to decrease the sensitivity of the galvanometer.

The curves obtained with a small sensitivity of the galvanometer show two increases of the current; of these the first increase is due to the hydrogen deposition and the second one to that of beryllium. In some cases it was found that the current of hydrogen deposition divides into two waves (See Fig. 1.). The cause of this complicated sort of hydrogen deposition may be the presence of different catalytic centers at the kathode surface which lead to hydrogen deposition at different kathode potentials.[4])

The deposition of hydrogen ions in the normal solution of beryllium sulphate begins at — 1·4 volt, which value indicates $p_H = 3$ in approximate agreement with the value found by V. Čupr.[3]) Owing to this comparatively strong acidity the deposition of beryllium from concentrated solutions of its salts becomes indistinct.

However, in solutions containing 0·1, 0·01 and 0·005 equivalents of beryllium per litre it was possible to determine the deposition potential of beryllium. In some cases we have succeeded to suppress the concentration of hydrions by additions of sodium acetate.

Table I contains the values of the observed deposition potentials. In this table the kathode potentials denoted as "I" were measured on the polarograms obtained with high sensitivity of the galvanometer, *viz.* $2{\cdot}7 \times 10^{-8}$ amp./*mm*; kathode potentials II refer to the values obtained on the polarograms recorded with the decreased sensitivity of the galvanometer ($1{\cdot}1 \times 10^{-6}$ amp./*mm*).

Table I.

Composition of the solution	Kathode potential I Sensitivity $2{\cdot}7 \times 10^{-8}$ amp./*mm*	Kathode potential II Sensitivity $1{\cdot}1 \times 10^{-6}$ amp./*mm*
0·005 *n* $BeSO_4$ + 0·03 *n* CH_3COONa + 0·005 *n* KCl	— $1{\cdot}64_{(8)}$ volt	— $1{\cdot}82_{(8)}$ volt
0·005 *n* $BeSO_4$ + 0·05 *n* CH_3COOK	— $1{\cdot}64_{(0)}$	— $1{\cdot}83_{(0)}$
0·01 *n* $BeCl_2$	— $1{\cdot}61_{(2)}$	— $1{\cdot}81_{(2)}$
0·01 *n* $BeCl_2$	— $1{\cdot}61_{(8)}$	— $1{\cdot}82_{(6)}$
0·01 *n* $BeSO_4$	—	— $1{\cdot}81_{(4)}$
0·01 *n* $BeSO_4$	—	— $1{\cdot}82_{(6)}$
0·1 *n* $BeSO_4$	— $1{\cdot}41_{(8)}$	— $1{\cdot}77_{(8)}$
0·1 *n* $BeSO_4$	— $1{\cdot}41_{(0)}$	— $1{\cdot}79_{(0)}$
0·1 *n* $BeCl_2$	—	— $1{\cdot}79_{(6)}$

The values of the kathode potentials observed at higher current intensity (i. e. read off the polarograms obtained with the decreased galvanometer sensitivity) represent the deposition potentials of beryllium ions. Indeed, the displacements of this kathode potential due to the change of the concentration of beryllium salt correspond to the formula

$$\pi_1 - \pi_2 = 0{\cdot}029 \log \frac{[Be^{\cdot\cdot}]_1}{[Be^{\cdot\cdot}]_2}$$

On the other hand the average values for the first increase of the current do not lead to such a simple relation, thus indicating that the process taking place at more positive potentials does not involve the electrodeposition of beryllium ions. This becomes evident from Table II.

Table II.

The average values of the kathode potentials given in Table I.

Concentration of beryllium salt	Kathode potential I (average value)	$\Delta\pi_I$	Kathode potential II (average value)	$\Delta\pi_{II}$ observed	$\Delta\pi_{II}$ calculated
0·005 *n*	− 1·644 ± 0·004	0·029	− 1·829 ± 0·002	0·010	0·009
0·01 *n*	− 1·615 ± 0·003	0·201	− 1·819 ± 0·007	0·031	0·029
0·1 *n*	− 1·414 ± 0·004		− 1·788 ± 0·009		

A consideration of this Table leaves no doubt that the increase of the current characterized by kathode potential I is due to the deposition of hydrions.

We can now obtain by extrapolation the value of the "normal deposition potential" of beryllium, which should be observable with the sensitivity of $1{\cdot}1 \times 10^{-6}$ amp./*mm*, if the deposition of hydrions would not interfere. The following figure results:

$$\pi_n = -1{\cdot}788 \text{ v.} + 0{\cdot}029 = -1{\cdot}759 \text{ v.}$$

In order to place this value in the series of "normal deposition potentials" found with the dropping mercury kathode (comp. W. Kemula[2])), the figure has still to be corrected for a change of the sensitivity to 10^{-8} amp./*mm*. As this correction amounts to $2 \times 0{\cdot}029$ v., the final theoretical figure for the "normal deposition potential" of beryllium in the series is $\pi_n = -1{\cdot}70$ v.

Various observations: In the course of our work some interesting phenomena were observed.

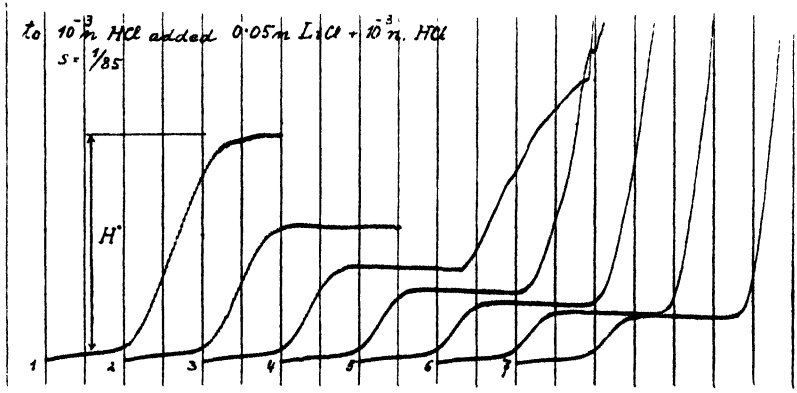


Fig. 2.

To 10 *ccs* of 0·001 *n HCl* added a solution of 0·05 *n LiCl* in 0·001 *n HCl*. Concentration of *LiCl* is:
1. 0, 2. 0·00049 *n*, 3. 0·0014 *n*, 4. 0·0033 *n*, 5. 0·0065 *n*, 6. 0·012 *n*, 7. 0·019 *n*.

I. Šlendyk[5]) has found that the diffusion current of hydrogen deposition from dilute hydrochloric acid is strongly suppressed by the addi-

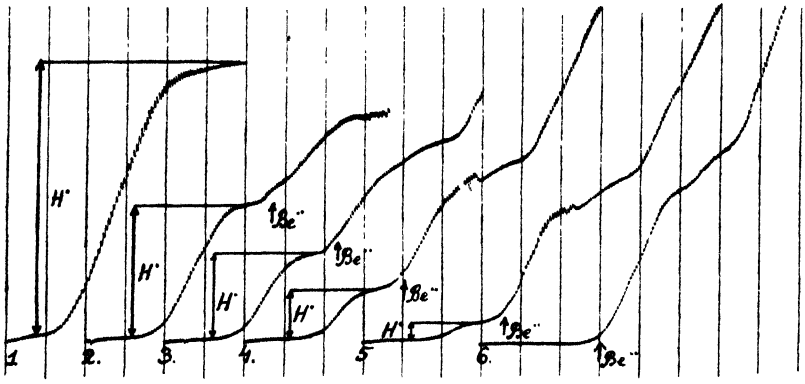


Fig. 3.

The suppression of the diffusion current of 0·001 *n HCl* by additions of $BeCl_2$. Concentration of $BeCl_2$:
1. 0, 2. 0·00025 *n*, 3. 0·00050 *n*, 4. 0·00075 *n*, 5. 0·00125 *n*, 6. 0·00366 *n*.

tions of neutral salts. An example of this is shown in polarogram Fig. 2. Curiously enough the beryllium salts when added in a greater amount

entirely suppress the wave of hydrogen deposition, although in this case due to the hydrolysis of beryllium salts the opposite should be expected. (See Fig. 3.) The authors have not found as yet the explanation for this phenomenon.

The authors have tried to work out an analytical method for the polarographic estimation of beryllium in the presence of aluminium salts. The close proximity of the deposition potentials of beryllium and aluminium (— 1·66 v. and — 1·70 volt for *Al* and *Be* resp.) left little hopes for the possibility of a qualitative separation from solutions containing both aluminium and beryllium ions.

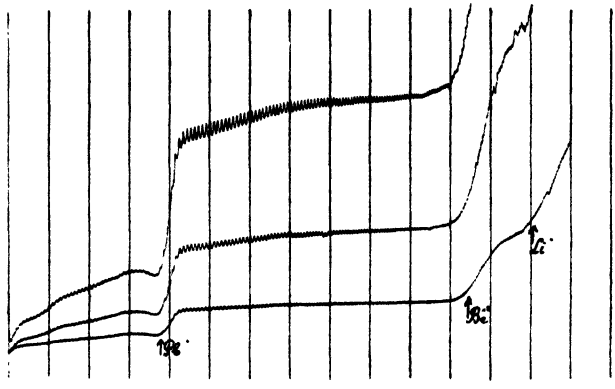


Fig. 4.
Solution containing:
0·001 *n* $Pb^{\cdot\cdot}$, 0·005 *n* $Be^{\cdot\cdot}$, 0·01 *n* $Li^{\cdot}$ with different sensitivities.

This was indeed experimentally confirmed; the "waves" on curves, due to the deposition of the two metals, coalesced into one. It was therefore tried to bind one of the constituents of the solution into a complex by additions of different complex forming agents. The experiments with the additions of potassium hydroxide, potassium acetate, sodium salicylate, sodium tartrate did not lead to the resolution of the composite wave of beryllium and aluminium. With increasing alkalinity the wave entirely vanished.

A slight separation could be effected by the addition of a saturated solution of potassium oxalate, because the solubility of beryllium oxalate is considerably smaller than that of aluminium oxalate. However, the results were not satisfactory from the analytical point of view.

In the course of these experiments it was observed that the solubility of freshly precipitated beryllium oxalate decreases with the time.

On the other hand it was ascertained that the electrodeposition of beryllium is not affected by the presence of the ions of nobler metals. An example of this is shown in the polarogram Fig. 4.

Received May, 1933.

The I. Chemical Institute
of the Jan Kazimierz University,
Lwów, Poland.

The authors express their thanks to Professor St. Tołłoczko, Director of the I. Chemical Institute of the Jan Kazimierz University, Lwów, for his interest and help in providing means for carrying out this research.

Summary.

1. The normal deposition potential of beryllium ions at the dropping mercury kathode is $\pi_n = -1{\cdot}70$ volt against the normal calomel zero when measured with a galvanometer sensitivity of 1×10^{-8} amp./*mm*.

2. Owing to hydrolysis the current-voltage curves of beryllium salt solutions show a wave of hydrogen deposition before the deposition of beryllium ions.

3. Owing to the similarity in the electro-chemical behaviour of beryllium and aluminium the polarographic wave due to both elements could not be resolved.

Literature.

[1]) G. Semerano, *Il polarografo, sua teoria e applicazioni.* (I. Ed. 1932, II. Ed. 1933) Padova A. Draghi.

[2]) W. Kemula, *Z. Elektrochem.* (1931) p. 779.

[3]) V. Čupr, *Collection 1*, p. 377 (1929).

[4]) I. Šlendyk and P. Herasymenko, *Z. physikal. Chem. 162*, 223 (1932).

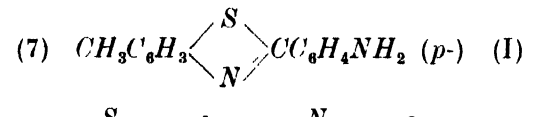
[5]) I. Šlendyk, *Collection, 3*, 385 (1931).

RESEARCHES ON THIAZOLES. XIX. THE SYNTHESIS OF 2-(*m*-NITROPHENYL)-BENZOTHIAZOLYL-*p*, *p'*-DISULPHIDE.

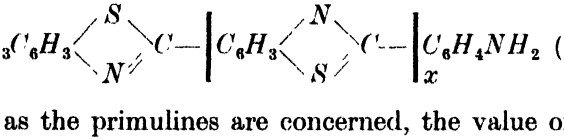
By MARSTON TAYLOR BOGERT and RICHARD B. CONKLIN.

Introductory.

In the fusion of *p*-toluidine with sulphur, for the manufacture of thiazole dye intermediates, the principal products, as is well known, are dehydrothio-*p*-toluidine (I) and primulines (II):



$$(7)\quad CH_3C_6H_3\begin{matrix}\diagup S \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}CC_6H_4NH_2\ (p\text{-})\quad (\mathrm{I})$$



$$(7)\quad CH_3C_6H_3\begin{matrix}\diagup S \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C-\Big|C_6H_3\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C-\Big|_x C_6H_4NH_2\ (p\text{-})\quad (\mathrm{II})$$

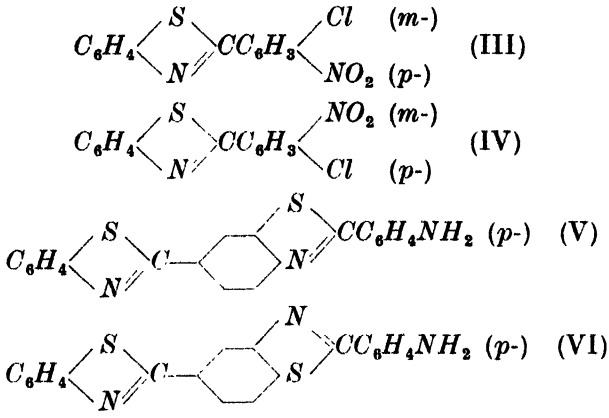
In so far as the primulines are concerned, the value of "*x*" in the above formula probably depends mainly upon the percentage of sulphur to *p*-toluidine, and upon the temperature and duration of the heating. As ordinarily carried out, this fusion results in mixtures of primulines.

According to Green,[1]) the main product of the reaction is the primuline, $C_{21}H_{15}N_3S_2$, which melts in the neighborhood of 220°, is soluble in nitrobenzene and easily sulphonated. Smaller quantities of higher primulines are formed simultaneously. Green[2]) states that the $C_{28}H_{18}N_4S_3$ base melts around 340°, is insoluble in nitrobenzene and more difficult to sulphonate than the C_{21} compound, and that the higher primulines have still higher melting points, are insoluble in all ordinary neutral organic solvents and not sulphonated even by strong fuming sulphuric acid.

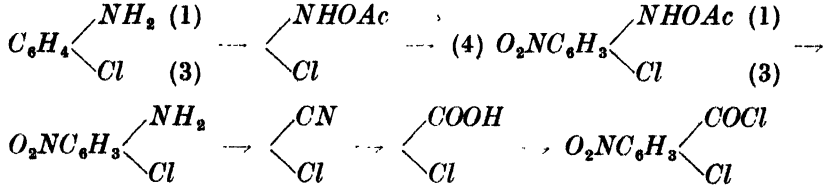
Based upon the observation that primuline bases are formed by fusing either *p*-toluidine, or dehydrothio-*p*-toluidine, with sulphur[3]),[4]),[5]); and upon the investigation of the degradation products of the primulines conducted by Jacobson,[6]) and by Pfitzinger and Gattermann,[7]) the structure shown in Formula II was assigned tentatively to these bases and has been generally accepted ever since. So far as we are

aware, no one has ever succeeded in isolating any of these primulines analytically pure, and adequate synthetic proof of the correctness of this formula is still lacking. It was to supply such proof that this research was undertaken. Although it has not yet reached this goal, due to the unavoidable withdrawal of the junior author, it seems to us desirable to record what has so far been accomplished.

The original plan was to prepare a 2-(*m*-chloro-*p*-nitrophenyl)-benzothiazole (III), from which to synthesize the thiazole (V) by the customary reactions:



Such a product would correspond to the simplest of the above primuline bases, $C_{21}H_{15}N_3S_2$, without its methyl group. This synthesis involved the preparation first of the *m*-chloro-*p*-nitrobenzoyl chloride, with which to make the thiazole (III). The method described in the literature for the preparation of this chloronitrobenzoyl chloride required the following steps, with *m*-chloraniline as initial material:

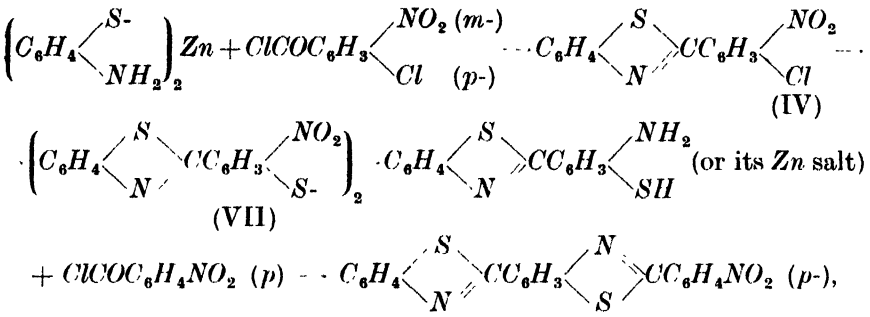


From 100 *g* of *m*-chloraniline, the yield of final product was only 11·5 *g* and many weeks were consumed in the work.

Since the *m*-nitro-*p*-chlorobenzoyl chloride is easily obtained in good yield from *p*-chlorobenzoic acid, this was used in place of its isomer, for the preparation of the thiazole (IV), as the intermediate for (VI). The latter (VI) differs structurally from the C_{21} primuline base in the absence of its methyl group and in the relative positions

of the nitrogen and sulphur in the second thiazole nucleus. The absence of the methyl group would not be likely to alter the tinctorial properties of the product materially and it would be a matter of great interest to find out what effect, if any, the relative positions of the nitrogen and sulphur in the second thiazole cycle had. Such a compound could be properly regarded as a primuline type and should give analogous products on alkaline cleavage. Further, the experience gained in its synthesis and study should be of value in the synthesis of the true primuline type (V).

The successive steps in this preparation were to be the following:



and reduction of this latter to (VI).

This synthesis has progressed as far as the disulphide (VII), where it has been discontinued for reasons already stated, and from which point it is hoped to advance in the near future.

Experimental.

Di-o-nitrophenyl disulphide was prepared by the method of Bogert and Stull.[8]) The yield and m. p. were as recorded by them.

o-Amino-thiopenol zinc salt. The method of Bogert and Snell[9]) was used with an unpublished modification by Bogert and Hess as follows:

Twenty *g* of the above disulphide were dissolved by boiling in 750 *cc* of glacial acetic acid containing 20 *g* of fused sodium acetate. Excess of zinc dust was added in small portions and the heating was continued until the solution became colorless. It was filtered hot, and the filtrate into two volumes of water. The white zinc salt was washed and dried. Yield, 17·7 *g* or 87 %.

m-Nitro-p-chlorbenzoic acid. — Enough nitric acid (Sp. Gr., 1·6) was added to 31·3 *g* of *p*-chlorobenzoic acid to cover it completely. The mixture was warmed gently on the steam bath until solution occurred,

and the solution was then poured upon small pieces of ice. It was diluted, filtered, washed and dried. Yield 39·2 *g* or 97%. After one crystallization from water, the yield was 91%; m. p. 182° C (corr.). Montagne[10]) records a m. p. of 181·5° C. Hübner reported first a m. p. of 178—80° C,[11]) and later[12]) one of 179—80° C.

The above method is similar to that used by Hübner, Ohly and Philipp[13]) for the nitration of the corresponding bromobenzoic acid, except that these investigators fail to give the strength of acid used, yield, and other details.

m-Nitro-p-chlorobenzoyl chloride. — An intimate mixture of 50 *g* of *m*-nitro-*p*-chlorobenzoic acid and 52·7 *g* of phosphorus pentachloride was heated on an oil bath at 140—50° C for one and one-quarter to one and one-half hours. By the end of this time gaseous hydrogen chloride had ceased to be evolved. The product was transferred to a Claisen flask, the phosphorus oxychloride distilled off, and the temperature then raised. The acid chloride distilled at 199—200° C (corr.) at 60 *mm*; yield 50·7 *g*, or 93%; m. p. 51·2° C (corr.). Montagne[10]) records a b. p. of 170·0—170·5° C at 22 *mm*, and a m. p. of 51° C.

2-(m-Nitro-p-chlorophenyl)-benzothiazole (IV). — Twenty-two *g* of *m*-nitro-*p*-chlorobenzoyl chloride and 15·7 *g* of zinc *o*-aminothiophenolate, each well ground separately, were mixed thoroughly in a small beaker, which was then warmed on the steam bath. The mixture reacted quickly to form a thick brown viscous mass. After heating for an hour, the cold fusion mixture was ground and extracted with dilute sodium hydroxide solution. The insoluble residue was washed with water, then repeatedly with small volumes of alcohol and ether. It was crystallized with noriting from glacial acetic acid and from alcohol, and then formed pale yellow, fluffy needles, m. p. 165·5—166·5° C. (corr.); yield, 21·2 *g*, or 73%. The compound was slightly soluble in cold ether and readily soluble in cold ethyl acetate, chloroform or benzene. From hot ligroin, it crystallized in clusters of fine needles.

Anal. Calcd. for $C_{13}H_7O_2N_2SCl$: *C*, 53·68; *H*, 2·43; *N*, 9·64. Found: *C*, 53·73; *H*, 2·51; *N*, 9·62.

2-(m-Nitrophenyl)-benzothiazolyl-p, p'-disulphide (VII). — To a solution of 10·80 *g* of crystalline technical sodium sulphide in 300 *cc* of alcohol, 1·44 *g* of finely powdered sulphur was added, and the solution was refluxed until all of the sulphur had dissolved. In a separate flask, 17·43 *g* of 2-(*m*-nitro-*p*-chlorophenyl)-benzothiazol was dissolved

by refluxing with 3 liters of alcohol. The disulphide solution was added slowly through the condenser to the boiling thiazole solution, and boiling was continued for two and one-half hours. The mixture was filtered hot, and the precipitate was washed with water, alcohol and ether; yield 11·0 *g* of a finely powdered yellow solid which melted with decomposition at approximately 259—262° C (corr.). The filtrate from the first crop of crystals deposited, on cooling, a second crop of 1·3 *g*, making a total yield of 12·3 *g*, or 71%, of the crude product. Decolorized and crystallized from xylene, it formed minute canary-yellow crystals which, under a magnification of 430 diameters, appeared as square-based pyramids. Placed in the bath at 280° C, and heated 3°/min., it darkened at about 285° C and melted with decomposition to a black tar at about 292—293° C (corr.). It was very insoluble in acetone, acetic acid, chloroform, ethyl acetate or cellosolve.

Anal. Calcd. for $C_{26}H_{14}O_4N_4S_4$: *C*, 54·33; *H* 2·46; *N*, 9·75. Found: *C*, 54·43; *H*, 2·80; *N*, 9·66.

Summary.

From zinc *o*-aminothiophenolate and *m*-nitro-*p*-chlorobenzoyl chloride the 2-(*m*-nitro-*p*-chlorophenyl)-benzothiazole has been prepared, and from this the 2-(*m*-nitrophenyl)-benzothiazolyl-*p*, *p'*-disulphide. It is hoped that this latter may serve as an intermediate for the synthesis of a pseudo-primuline, no such compounds having yet been synthesized.

Laboratories of Organic Chemistry
Columbia University, New York, N. Y.

Literature.

[1]) Green, Thorpe's *Dictionary of Chemistry*, *4*, 385 (1913).
[2]) Green, *J. Soc. Dyers & Col.*, *33*, 137 (1917).
[3]) Green, *J. Chem. Soc.*, *55*, 227 (1889).
[4]) Green, *Ber.*, *22*, 968 (1889).
[5]) Kalle & Co., *Ger. Pat. 61*, 204 (1892).
[6]) Jacobson, *Ber.*, *22*, 330 (1889).
[7]) Pfitzinger and Gattermann, *Ber.*, *22*, 1063 (1889).
[8]) Bogert and Stull, *Organic Syntheses*, *VIII*, 64—65 (1928).
[9]) Bogert and Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, *46*, 1308 (1924).
[10]) Montagne, *Rec. trav. chim.*, *19*, 62 (1900).
[11]) Hübner, *Zeit. für Chemie*, *IX*, 614 (1866).
[12]) Hübner, *Ann.*, *222*, 182 (1883).
[13]) Hübner, Ohly and Philipp, *Ann.*, *143*, 234 (1867).

NOTICES PHYTOCHIMIQUES II.
SUR LES GLUCIDES DE QUELQUES DUVETS VÉGÉTAUX

par E. VOTOČEK et J. ZVONÍČEK.

Abstraction faite du coton qui, constituant une fibre textile de la plus grande importance, a été l'objet de très nombreuses recherches, les autres duvets végétaux ne paraissent pas avoir été étudiés au point de vue chimique. Ces duvets ont-ils pour principe glucidique une cellulose vraie, c'est-à-dire à base de glucose, ou sont-ils seulement composés d'hémicelluloses peu résistantes aux agents chimiques et biochimiques? On ne sait rien encore là-dessus. Dans la présente communication nous tâchons de combler cette lacune en rendant compte de quelques duvets ou poils végétaux que nous avons eu l'occasion de récolter au cours des années.

Nos recherches ont trait aux duvets des végétaux suivants: Linaigrette (eriophorum angustifolium), chardon (carduus acanthoides), pissenlit (taraxacum officinale), plante à ouate (asclepias syriaca), peuplier (populus nigra).

Pour établir la composition de ces fibres naturelles, voici comment nous procédions: La fibre débarrassée par triage à la pincette de toute impureté mécanique a tout d'abord été dégraissée par une extraction à l'éther. Puis elle a été cuite à plusieurs reprises avec de l'eau pour en extraire les principes solubles, notamment les glucides simples (glucoses). Le résidu a été soumis ensuite à l'hydrolyse ménagée consistant en un chauffage plusieurs fois répété avec de l'acide sulfurique à 3% et durant chaque fois 8 heures. Ce traitement avait pour but de libérer et mettre en solution les constituants sucrés des glucides insolubles dans l'eau mais peu résistants aux acides dilués. Pour être bref, nous les désignerons dans la suite comme „hémicellulose". Le nouveau résidu, c'est-à-dire la fibre réfractaire à l'action de l'acide sulfurique dilué et constituant la cellulose vraie du duvet, a été soumise à l'hydrolyse énergique telle qu'elle sert généralement à la saccharification complète des celluloses (dissolution dans l'acide sulfurique à 80%, dilution et ébullition). L'un et l'autre hydrolysats (celui de l'hémicellulose et

celui de la cellulose vraie) ont été étudiés par les méthodes courantes dans la recherche des sucres simples ou glucoses.

Voilà pour le mode opératoire que nous employions dans l'analyse immédiate de nos duvets.

Linaigrette (eriophorum angustifolium).

Poids de la fibre naturelle: 50 *gr.*

Réaction microchimique de la fibre naturelle. — Iode + H_2SO_4 : très belle coloration bleue.

Extrait aqueux. — Après concentration à consistance sirupeuse il a été purifié par l'alcool pour éliminer autant que possible le peu de polyoses précipitables. Le rendement correspondait à 2 *gr* environ de matière sèche réductrice. Cette dernière était fortement dextrogyre: $[\alpha]_D = +67{\cdot}3^0$ et renfermait d'après un dosage par distillation avec *HCl* 30·8% de pentose, donc 69·2% d'hexose. Le pentose s'est révélé être du xylose, car il s'est laissé transformer en xylonobromure de cadmium (preuve d'oxydation de Bertrand). L'hexose est constitué par le galactose (formation d'une méthylphénylhydrazone monohydratée, fusible à 184°, et d'acide mucique p. de f. 218--219° par oxydation nitrique). Si le pentose trouvé par distillation avec *HCl* est calculé comme xylose, on trouve 28% de ce sucre et 72% de galactose (par différence).

Hémicellulose. -- Le résidu après l'extraction à l'eau, hydrolysé par de l'acide sulfurique à 3%, a fourni par la voie habituelle un sirop sucré qu'on a purifié par des précipitations à l'alcool.

La matière sèche réductrice avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +24{\cdot}2^0$. Le sirop ne donnait pas les réactions colorées des cétohexoses. Il ne renfermait pas non plus de mannose (essai négatif avec la phénylhydrazine), par contre une proportion considérable de pentose, soit 91·3 p. pour 100 p. de matière sèche réductrice. L'oxydation nitrique a révélé la présence de galactose (l'acide mucique obtenu fondait entre 218 et 219°), de même l'obtention, quoique avec un rendement faible, d'une méthylphénylhydrazone qui, recristallisée dans l'eau, montrait le point de fusion 184° de l'hydrazone monohydratée.

Des eaux mères après la précipitation du galactose, le sucre a été mis en liberté au moyen d'aldéhyde benzoïque. Le pouvoir rotatoire de sa matière sèche réductrice a été trouvé $[\alpha]_D = 20{\cdot}4^0$. Cette valeur, peu différente de celle du xylose, correspond à l'élimination du galactose, sucre à pouvoir rotatoire très élevé. Toutefois, une partie du

galactose, bien qu'assez faible, a dû rester dans le mélange sucré, car nous avons obtenu par traitement avec un excès d'acétate de *p*-bromophénylhydrazine une osazone fondant constamment de 187 à 189°, ce qui est le point de fusion de la galactose-*p*-bromophénylosazone. La teneur en brome et en azote s'accordait également avec celle d'une bromophénylosazone d'hexose:

Trouvé	*Br*	30·77 %,	*N*	10·88 %.
Calculé	*Br*	31·03 %,	*N*	10·83 %.

L'oxydation par l'eau de brome a donné de l'acide xylonique (identifié à l'état de xylonobromure de cadmium), ce qui permet de considérer le pentose du mélange sucré comme du xylose dont la teneur dans la matière sèche réductrice s'abaisse alors de 91·3 % à 83 %. Le reste est du galactose.

L'hémicellulose du duvet de linaigrette se compose donc de polyoses à base de xylose et de galactose.

Ajoutons qu'un dosage fait par la méthode de distillation avec *HCl* a révélé dans la fibre primitive (naturelle) 36½ % de pentosane.

Cellulose. — Le résidu après l'écartement de l'hémicellulose a été saccharifié par dissolution dans l'acide sulfurique à 80 %, dilution ultérieure à 3 % de H_2SO_4 et ébullition prolongée à 8 heures. Le sirop sucré obtenu par le procédé habituel s'est pris en cristaux au bout de quelques jours. Purifiés par clairçage à l'alcool à 96 %, ces cristaux présentaient un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +46{\cdot}8^0$ et donnaient une phénylosazone jaune citron, peu soluble dans l'acétone et fondant à 205°. Tout cela montre qu'on est en présence du *d*-glucose monohydraté.

La partie cellulosique résistante du duvet de linaigrette est donc à base de glucose, c'est-à-dire elle est formée par une cellulose vraie.

Chardon (carduus acanthoides).

Réaction microchimique de la fibre naturelle. — Iode + H_2SO_4 : coloration verte.

Extrait aqueux. — 200 *gr* de duvet pur ont été extraits à l'eau bouillante. Privé de la petite quantité de polyoses précipitables par l'alcool, le mélange sucré était fortement lévogyre: son pouvoir rotatoire (calculé pour la matière sèche réductrice) était respectivement $[\alpha]_D = -63{\cdot}7^0$ et $-57{\cdot}7^0$ suivant qu'on s'est servi des tables du glucose ou du fructose. La forte rotation gauche laissait soupçonner la présence du fructose. En effet, le sirop donnait nettement les réactions

colorées des cétohexoses (réactions à la résorcine, à la diphénylamine, au carbazol). En outre, la réaction colorée à la phloroglucine mettait en évidence la présence de pentoses.

Le dosage par distillation avec *HCl* a révélé dans la matière sèche réductrice 34½ % de pentose. Le traitement du sirop par un excès d'acétate de phénylhydrazine a donné un mélange de phénylosazones dont nous avons pu isoler, d'une part, une osazone jaune citron, peu soluble dans l'acétone et fondant à 205°, d'autre part, une osazone très soluble dans l'acétone et fusible (après clairçage au benzène et recristallisation dans l'alcool à 60°) entre 155 et 157°. La première osazone ne pouvait appartenir qu'au fructose, et cela pour les raisons suivantes: 1. le mélange sucré était fortement lévogyre (voir plus haut), 2. traité par la méthylphénylhydrazine d'après la technique de Neuberg il engendrait l'osazone jaune orangé fusible à 153°, caractéristique du fructose. Quant à l'autre phénylosazone (p. de f. 155—157°), elle doit être celle du xylose, car l'oxydation au brome du mélange sucré nous a conduit sans peine au xylonobromure de cadmium.

Le fructose est certainement le seul cétose du mélange, car après l'élimination des aldoses par l'oxydation au brome le sucre résiduel déviait $[\alpha]_D = -80{\cdot}4^0$ (calculé pour la matière sèche réductrice), ce qui est une valeur suffisamment rapprochée du pouvoir rotatoire du fructose.

Le dosage du sucre réducteur avant l'oxydation au brome et après elle montre que le mélange sucré renferme environ 30·8% d'aldose (xylose) et 69·2% de cétose (fructose). Ce chiffre concorde bien avec le dosage direct du pentose par la méthode de distillation avec *HCl* qui, si l'on calcule d'après les tables pour le xylose, donne 31·2% de xylose.

Par ce qui vient d'être dit on voit que les glucides solubles dans l'eau du duvet de chardon sont essentiellement constitués par le fructose et le xylose.

Hémicellulose. — Par un traitement analogue à celui signalé à propos de la linaigrette la fibre résiduelle a donné un mélange dextrogyre de sucres simples. Sa matière sèche réductrice avait $[\alpha]_D = +24{\cdot}8^0$. Le dosage par distillation avec *HCl* a montré qu'elle est constituée principalement par du pentose (94·2%), le reste appartient à l'hexose (ou aux hexoses).

L'essai à la phénylhydrazine a prouvé l'absence de mannose et de glucose. En effet, l'osazone obtenue fondait (après recristallisation

dans l'alcool à 60 %) constamment à 160° et était aisément soluble dans l'acétone, faits qui parlent en faveur d'une pentosazone.

L'oxydation nitrique a rendu probable la présence du galactose (obtention d'acide mucique fusible entre 218 et 219°). La preuve définitive a été fournie par la préparation de la méthylphénylhydrazone correspondante au sucre et qui, après recristallisation dans l'eau, fondait constamment à 184° (point de fusion de la galactose-méthylphénylhydrazone monohydratée).

Des eaux mères de cette hydrazone le sucre résiduel a été régénéré au moyen de benzaldéhyde. Son oxydation à l'eau de brome avec traitement ultérieur habituel a fourni du xylonobromure de cadmium.

L'hémicellulose du duvet de chardon est donc constituée par des polyglucosides à base de galactose et de xylose.

Cellulose. — 10 *gr* de fibre privée de l'hémicellulose ont été saccharifiés par l'acide sulfurique à 80 %, etc. Le traitement habituel du produit d'hydrolyse a fini par donner un sucre cristallisé, déviant $[\alpha]_D = +47{\cdot}05°$, c'est-à-dire le glucose monohydraté. Ajoutons que sa phénylosazone, jaune citron et peu soluble dans l'acétone, fondait à 205°.

Cela montre que c'est le sucre de raisin qui constitue le composant le plus simple de la partie résistante du duvet de chardon, ce qui la caractérise comme une cellulose vraie.

La fibre brute (naturelle) du duvet renfermait 25·8 % de pentosane (xylane).

Pissenlit (taraxacum officinale).

Réactions microchimiques de la fibre naturelle. — Iode + H_2SO_4 : belle coloration verte. Phloroglucine + HCl : coloration rose. Sulfate d'aniline : coloration jaune.

Extrait aqueux. — 15 *gr* de duvet ont été dégraissés, puis traités à l'eau bouillante. L'extrait, purifié par précipitation alcoolique, réduisait la liqueur cupropotassique et donnait avec la phloroglucine la réaction colorée des pentoses.

Hémicellulose. — L'hydrolysat obtenu par traitement au moyen d'acide sulfurique à 3 % était dextrogyre : $[\alpha]_D = +26{\cdot}2°$ (calculé pour la matière sèche réductrice). Cette dernière renfermait 96·5 % de pentose d'après un dosage par la méthode de distillation avec HCl. Ce fait et la faible valeur du pouvoir rotatoire firent penser au xylose à côté d'une très faible proportion d'un hexose. Le xylose a pu, en effet, être reconnu par transformation en xylonobromure de cadmium, par

contre l'identification de l'hexose n'a pu être effectuée d'une façon sûre par ce que le peu de substance dont nous disposions, n'y suffisait point. Signalons toujours que la méthylphénylhydrazone du sucre en question fondait entre 190 et 191° avec décomposition.

De l'eau mère après la séparation de cette hydrazone le sucre a été mis en liberté par le procédé à l'aldéhyde benzoïque. Il déviait cette fois-ci $[\alpha]_D = +19{\cdot}7^0$ et donnait une phénylosazone soluble dans l'eau bouillante et fondant constamment à 160°. L'une et l'autre observations parlent en faveur du xylose.

L'hémicellulose du duvet de pissenlit se compose donc d'un polyose à base de xylose avec une très faible proportion d'hexose indéterminé.

Cellulose. — La saccharification habituelle par l'acide sulfurique à 80% de 6 *gr* de fibre résiduelle résistante a fini par donner un sucre cristallisé tournant $[\alpha]_D = +52{\cdot}1^0$. Sa phénylosazone était jaune citron, se dissolvait aisément dans l'acétone et fondait entre 204 et 205°.

Il en ressort que la partie résistante du duvet de pissenlit représente une cellulose vraie à base de glucose.

La fibre naturelle renfermait 28·8% de pentosane.

Plante à ouate (asclepias syriaca).

Réactions microchimiques de la fibre naturelle. — Iode + H_2SO_4 : coloration verte. Phloroglucine + HCl : coloration rose. Sulfate d'aniline : coloration jaune.

Extrait aqueux. — Il a été obtenu, après dégraissage, par traitement à l'eau bouillante de 100 *gr* de fibre, et renfermait 1·65 *gr* de sucre réducteur lévogyre. Son pouvoir rotatoire était $[\alpha]_D = -48{\cdot}7^0$. Il donnait les réactions colorées des cétohexoses (résorcine, diphénylamine, carbazol) et des pentoses (phloroglucine).

Le dosage par distillation avec HCl indiquait dans 100 parties de matière sèche réductrice 52·3% de pentose, le reste appartenait à l'hexose. L'action d'un excès d'acétate de phénylhydrazine a fourni un mélange composé d'une osazone jaune citron, peu soluble dans l'acétone, fusible à 205°, et d'une deuxième osazone aisément soluble dans ce solvant et fondant constamment à 160°.

L'oxydation du sirop sucré par l'eau de brome, avec transformation ultérieure en xylonobromure de cadmium, a montré que cette dernière osazone appartient au xylose. La forte rotation gauche du mélange sucré et les réactions colorées conduisent à la conclusion que la première osazone appartient au fructose.

Si le dosage de pentose signalé plus haut est calculé pour le xylose, on en trouve 47·5%. Pour l'hexose il vient (par différence) 52·5%.

Hémicellulose. — L'hydrolyse par H_2SO_4 à 3% de la fibre privée de matières solubles dans l'eau a donné un mélange sucré faiblement dextrogyre, dont la matière sèche réductrice était $[\alpha]_D = + 16{\cdot}8\%$. Le sirop ne donnait pas les réactions colorées des cétohexoses, par contre celles des pentoses. Le dosage par distillation avec *HCl* a révélé la seule présence d'un pentose. Ce dernier a été reconnu comme étant du xylose (phénylosazone bien soluble dans l'alcool et l'acétone et fondant à 160°, formation de xylonobromure de cadmium). Si le dosage de pentose est ramené au xylose en adoptant pour le calcul de la matière sèche réductrice la table de Stone (*Ber.* 1890), on obtient la valeur 98·8%, ce qui montre que pratiquement la totalité du pentose présent est constituée par le xylose.

L'existence du xylose dans l'hydrolysat de l'hémicellulose du duvet d'asclepias a d'ailleurs reçu une autre confirmation, décisive celle-ci: Au bout de quelques semaines, le sirop s'est pris en une bouillie cristalline épaisse, dont nous avons pu extraire le sucre pur cristallisé. Son pouvoir rotatoire était celui du xylose: $[\alpha]_D = + 16{\cdot}7^0$. De même la *p*-bromophénylhydrazone du sucre possédait tous les caractères du dérivé xylosique (point de fusion 205—207°, etc.).

L'hémicellulose du duvet d'asclepias est donc à base de xylose, c'est un xylane.

Cellulose. — L'hydrolyse énergique (par H_2SO_4 à 80%) de la fibre débarrassée des matières hémicellulosiques a laissé un sirop de monoses qui ne tarda pas à se prendre en cristaux. Ces derniers, purifiés par clairçage à l'alcool à 96%, tournaient en solution aqueuse $[\alpha]_D = + 46{\cdot}6^0$, ce qui dénote leur identité avec le monohydrate de glucose. La phénylosazone obtenue à partir du sucre cristallisé formait des aiguilles jaune citron, peu solubles dans l'acétone, fusibles à 204°, ce qui est également d'accord avec le sucre de raisin.

La partie cellulosique du duvet d'asclepias est donc à base de glucose, ce qui la fait ranger parmi les celluloses vraies.

La fibre primitive du duvet renfermait 31% de pentosane.

Peuplier (populus nigra).

Réactions microchimiques de la fibre naturelle. — Iode + H_2SO_4 : coloration bleu vert. Phloroglucine + *HCl* : coloration rose. Sulfate d'aniline : coloration jaune.

Extrait aqueux. — 100 *gr* de duvet dégraissé ont cédé à l'eau bouillante une petite quantité d'un mélange sucré faiblement dextrogyre: $[\alpha]_D = + 13{\cdot}6^0$ (calculé pour la matière sèche réductrice). Le sirop donnait bien les réactions colorées des pentoses, mais point celles des cétohexoses. Un dosage par distillation avec *HCl* a révélé dans 100 parties de matière sèche réductrice 11·1% de pentose; le reste appartient à l'hexose.

La valeur peu considérable du pouvoir rotatoire ainsi que le faible pourcentage de pentose laissaient soupçonner la présence du mannose. L'expérience a confirmé cette supposition, car le sirop a séparé avec la plus grande facilité une phénylhydrazone peu soluble dans l'eau, fondant à 191° et qui s'est laissé transformer, par un excès d'acétate de phénylhydrazine, en une phénylosazone jaune citron, peu soluble dans l'acétone et fondant entre 204 et 205°.

Le pentose présent s'est montré être du xylose, il donnait en effet du xylonobromure de cadmium par l'oxydation au brome.

L'extrait aqueux du duvet de peuplier renferme donc principalement du mannose, puis du xylose.

Hémicellulose. — L'hydrolyse à l'acide sulfurique à 3% de la fibre privée des matières solubles dans l'eau a fourni un sirop sucré dont le pouvoir rotatoire, calculé pour la matière sèche réductrice, était $[\alpha]_D = + 17{\cdot}9^0$. Cette valeur laissait prévoir l'existence dans le mélange sucré de glucoses peu déviants (mannose, xylose). La distillation avec *HCl* a montré que pour 100 parties de matière sèche réductrice il y a 92·6% de pentose. Le reste correspond à l'hexose.

L'essai à la résorcine a prouvé l'absence des cétohexoses, celui à l'acétate de phénylhydrazine a donné la phénylhydrazone caractéristique du mannose (faible solubilité dans l'eau, point de fusion de 191°). L'eau mère après cette hydrazone a été traitée par un excès d'acétate de phénylhydrazine, ce qui a conduit à une phénylosazone bien soluble dans l'alcool, fusible entre 159 et 160°. Pour décider entre le xylose et l'arabinose, nous avons opéré l'oxydation du sucre à l'eau de brome. Elle nous a donné du xylonobromure de cadmium. Ce résultat, ainsi que la faible valeur du pouvoir rotatoire, mettent en évidence la présence du xylose. En recalculant le dosage de pentose signalé plus haut on obtient 85% de xylose, donc 15% pour le mannose (par différence).

Le principal composant sucré de l'hémicellulose du duvet de peuplier est donc le xylose; le constituant accessoire est le mannose.

Cellulose. — Le sucre cristallisé obtenu par saccharification énergique de la fibre privée d'hémicellulose est formé par le *d*-glucose. En effet, son pouvoir rotatoire a été trouvé $[\alpha]_D = +47{\cdot}5^0$ (rotation du monohydrate de glucose). La phénylosazone obtenue avec le sucre pur était jaune citron, se dissolvait peu dans l'acétone et fondait à 206°.

Ce qui montre que la cellulose du duvet de peuplier est elle aussi à base de *d*-glucose.

La fibre primitive contenait 28·8% de pentosane.

Laboratoire de Chimie organique
à l'Ecole Polytechnique de Prague
(Tchécoslovaquie).

Vychází měsíčně. — Odp. redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne „Politika" v Praze. — Novinová sazba povolena řed. pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929.

LE SYSTÈME CYANURE MERCURIQUE-RHODANURE CHROMIQUE COMME INDICATEUR DE TROUBLE

par R. UZEL.

En solution aqueuse neutre le cyanure mercurique est très peu dissocié. La réactivité de ses constituants augmente en milieux acide ou alcalin. En milieu acide l'ion mercurique du cyanure entre aisément dans des complexes (avec les halogénures, le thiosulfate) ou détermine des précipités insolubles (sulfure) avec mise en liberté d'acide cyanhydrique; en milieu alcalin, le cyanure mercurique reçoit l'ion oxhydryle et détache l'ion cyanogène.[1]) Ce fait a été utilisé par Feigl et Tamchyna[2]) pour élaborer un indicateur de trouble inorganique, en considération de ce qu'une solution de cyanure mercurique et d'azotate d'argent se trouble par le cyanure d'argent si le p_H est supérieur à 4·2. Cet indicateur est sensible vis-à-vis des ions OH'. Dans la pratique, on peut s'en servir dans le titrage alcalimétrique de l'argent. Par contre, il est inutilisable en présence de corps précipitant l'ion $Ag^{\cdot}$ ou quand le p_H passe du côté acide, car la réaction inverse ne s'accomplit que lentement et d'une manière incomplète.

Dans le présent travail nous mettons à profit le fait de l'accroissement de la réactivité de l'ion mercurique en milieu acide.

Comme réactif sensible de l'ion $Hg^{\cdot\cdot}$ nous employons l'ion chromirhodanique $Cr(CNS)_6'''$.

Roesler,[3]) qui le premier prépara les sels chromirhodaniques, signale que les chromirhodanures alcalins provoquent dans les solutions de chlorure mercurique un précipité volumineux rouge, difficilement soluble dans l'acide azotique. Il est évident que le chromirhodanure mercurique formé par cette réaction est très peu soluble, moins soluble que les sels mercuriques des anions analogues (ferricyanure, cobalticyanure, nitroprussiate) qui, eux, précipitent bien les solutions des sels mercuriques fortement dissociés, mais pas du tout le chlorure mercurique.

Une série d'essais faits par moi a montré que le chromirhodanure précipite les solutions diluées de chlorure mercurique même en présence d'un grand excès de chlorures, les solutions de bromure et de rhodanure mercuriques, comme aussi les solutions faiblement acidulées de cyanure mercurique. Seulement avec les solutions de HgI_4'' et de $Hg(S_2O_3)_2''$ il n'y a pas de précipitation.

Sensibilité de la réaction: 100 *cc* d'une solution de $HgCl_2$ de normalité 10^{-4} et acidulée par 10 gouttes de HNO_3 2 *n* donne avec 5 gouttes de $K_3Cr(CNS)_6$ 0·5 *n* immédiatement un trouble de valeur absolue de 0·00358 (au photomètre Pulfrich).

Faisons remarquer que les essais faits pour déterminer le mercure néphélométriquement à l'état de chromirhodanure n'ont pas donné de résultats utilisables. Avec les solutions au-dessous de *n* 10^{-4} l'intensité du trouble accusait des irrégularités dues aux traces de rhodanure mis en liberté par les solutions du réactif. Le trouble formé dans les solutions de concentration un peu élevée (dès *n* 10^{-3} de $Hg^{\cdot\cdot}$) subissait rapidement la floculation.

Par contre, j'ai obtenu de bons résultats avec un mélange de cyanure mercurique et de rhodanure chromipotassique. C'est en effet un indicateur sensible vis-à-vis des ions $H^{\cdot}$, pour $p_H = 4{\cdot}0$, qui a fait ses preuves dans une série de titrages alcalimétriques et acidimétriques.

La réaction qui s'y accomplit peut être formulée comme suit:

$$3\,Hg(CN)_2 + 2\,Cr(CNS)_6''' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows Hg_3[Cr(CNS)_6]_2 + 6\,HCN.$$

La réaction étant réversible le mélange de cyanure mercurique et de rhodanure alcalino-chromique se laisse également appliquer aux titrages alcalimétriques, où la fin est indiquée par l'apparition d'un trouble (de chromirhodanure mercurique), et aux titrages acidimétriques où elle se manifeste par sa disparition.

Partie expérimentale.

Préparation de l'indicateur. — Le rhodanure chromipotassique a été préparé, en suivant les indications de Mahr,[4]) à partir du chlorure chromique et du rhodanure de potassium; il a été recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique. Pour que l'indicateur soit sensible, il importe qu'il renferme le moins possible de rhodanure (il ne doit donc donner qu'une très faible réaction avec le $FeCl_3$). Il faut le conserver à l'état sec, car dans ses solutions, tant aqueuses qu'alcooliques, il se décompose au bout d'un certain temps.

Le cyanure mercurique employé était un produit Merck.

Indicateur: 6 *gr* de $Hg(CN)_2$ et 1 *gr* de NH_4NO_3 dissous dans l'eau et ramenés à 100 *gr*, constituent la liqueur de réserve. Avant le titrage, on dissout dans 10 *cc* 0·02 *gr* environ de $K_3Cr(CNS)_6$ et de cette solution on prend 1 *cc* pour 25 *cc* de liquide de titrage.

La solution violette reste sans altération 3 jours environ, après quoi elle se décompose lentement ce qui a pour suite d'abaisser sa sensibilité vis-à-vis des ions $H^{\cdot}$.

L'addition d'azotate d'ammonium a pour but d'empêcher dans les titrages acidimétriques l'accroissement trop brusque de l'alcalinité qui pourrait déterminer la décomposition d'une partie du rhodanure chromique.

Sensibilité de l'indicateur. — La concentration en $H^{\cdot}$ à laquelle apparaît le trouble, a été déterminée au moyen des régulateurs préparés suivant les indications de Clark et Lubs[5]) et auxquels a été ajoutée une faible quantité d'indicateur. Le trouble commence à apparaître pour une solution à $p_H = 4{\cdot}0$, pour des p_H inférieurs il est de plus en plus intense.

50 *cc* d'eau auxquels on a ajouté 2 *cc* d'indicateur, se troublent en quelques secondes par 1 goutte de *HCl* 0·1 *n*, instantanément par 1 goutte de *HCl* 0·5 *n*. Le trouble disparaît lorsqu'on ajoute la quantité équivalente d'alcali.

Influence de la dilution dans le titrage par l'acide 0·5 *n*: 5 *cc* de *NaOH* 0·5 *n* ont été titrés par *HCl* de même force. La consommation en présence de jaune diméthyle (5 gouttes d'une solution à 0·1%), pour un volume initial de 25 *cc*, était de 5·03 *cc* de *HCl* 0·5 *n*.

Titrage avec emploi de 2 *cc* d'indicateur de trouble: Le volume de *NaOH* 0·5 *n* mis en œuvre était constamment de 5 *cc*:

Volume du liquide au début du titrage	Consommation de *HCl* 0·5 *n*
5 *cc*	5·03 *cc*
25 ,,	5·03 ,,
50 ,,	5·05 ,,
100 ,,	5·08 ,,
250 ,,	5·18 ,,

Dans les mêmes conditions on a opéré un titrage de *NaOH* 0·1 *n* par *HCl* décinormal. Pour un volume de 25 *cc* la consommation était de 5·05 *cc* de *HCl* 0·1 *n* (indicateur jaune diméthyle). Le titrage en présence de mon indicateur de précipitation a donné les chiffres que voici:

Volume du liquide au début du titrage	Consommation de *HCl* 0·1 *n*
5 *cc*	5·03 *cc*
25 ,,	5·05 ,,
50 ,,	5·10 ,,
100 ,,	5·15 ,,
250 ,,	5·28 ,,

L'indicateur ne peut pas être utilisé en présence d'iodures et de thiosulfates ou de quantités un peu considérables de bromures et de rhodanures.

Titrages alcalimétriques.

Étant donné que le p_H auquel le nouvel indicateur fait apparaître un trouble net, appartient au domaine de virage du jaune diméthyle (diméthylamino-azo-benzène), tous les titrages ont été contrôlés à l'aide d'indicateurs colorés. On titrait soit à part des quantités égales de substance avec emploi de jaune diméthyle, soit en présence de l'un et l'autre indicateurs. Dans ce cas-là la fin du titrage a été indiquée à la fois par la formation du trouble et par le virage du colorant.

Dans tous ces titrages alcalimétriques les points de transition concordaient.

NaOH:

NaOH 0·5 *n* titré par *HCl* 0·5 *n*. Volume au début du titrage: 50 *cc*.

NaOH mise en œuvre	Consommation de *HCl* 0·5 *n*
1·00 *cc*	1·00 *cc*
5·00 ,,	5·05 ,,
10·00 ,,	10·10 ,,
25·00 ,,	25·25 ,,

Les titrages faits en présence de l'indicateur de trouble ont donné les mêmes résultats même dans le cas des liquides fortement colorés par le violet de méthyle ou le brun Bismark.

$Ca(OH)_2$:

Le titrage a été fait par *HCl* 0·1 *n*. Volume: 50 *cc*.

Eau de chaux mise en œuvre	Consommation de *HCl* 0·1 *n*
10·00 *cc*	4·50 *cc*
25·00 ,,	11·30 ,,
50·00 ,,	22·60 ,,

NH_3:

Ammoniaque sensiblement 0·5 *n*, *HCl* 0·5 *n*. Volume 50 *cc*.

Ammoniaque mise en œuvre	Consommation de *HCl* 0·5 *n*
1·00 *cc*	1·03 *cc*
5·00 ,,	5·00 ,,
10·00 ,,	9·93 ,,
25·00 ,,	24·75 ,,

Carbonates alcalins:

Mis en œuvre	Consommation de *HCl* 0·5 *n*	Trouvé
0·2818 *gr* Na_2CO_3 (Merck p. a.)	10·62 *cc*	99·86%
0·6459 *gr* Na_2CO_3	24·38 ,,	100·02%
0·5748 *gr* $KHCO_3$ (Kahlbaum p. a.)	11·50 ,,	100·15%

Le borax se laisse titrer tout aussi bien que les carbonates alcalins.

Les *cyanures* ne sauraient être titrés au moyen de mon indicateur, parce que le trouble n'apparaît qu'après le dépassement du point d'équivalence.

Titrages acidimétriques.

Lorsque à une solution d'acide on ajoute mon indicateur, il se forme un trouble abondant. On titre alors par la lessive alcaline jusqu'à ce que la liqueur soit juste devenue limpide. Si l'on opère avec des acides autres que le chlorhydrique, il est bon d'ajouter 1—2 *cc* de *NaCl* 0·1 *n*.

HCl:

HCl 0·5 *n* a été titré par *NaOH* 0·5 *n*. Les deux indicateurs, celui de trouble et celui de virage (au jaune diméthyle) ont donné les mêmes valeurs. Volume au début: 50 *cc*.

cc de *HCl* mis en œuvre	Consommation de *NaOH* 0·5 *n*
1·00	1·00 *cc*
5·00	5·00 ,,
10·00	10·03 ,,
25·00	25·05 ,,

La présence d'une faible quantité de chlore ou de brome libres, qui détruisent les indicateurs colorés, ne gêne point le titrage au moyen de l'indicateur à trouble.

H_2SO_4:

H_2SO_4 sensiblement 0·5 *n*, a été titré par *NaOH* 0·5 *n* dans les conditions indiquées pour *HCl*.

cc d'acide mis en œuvre	Consommation de *NaOH* 0·5 *n*
5·00	5·15 *cc*
10·00	10·35 ,,
25·00	25·80 ,,

HNO_3:

HNO_3 sensiblement 0·5 *n* titré dans les mêmes conditions.

cc d'acide mis en œuvre	Consommation de *NaOH* 0·5 *n*
5·00	5·35 *cc*
10·00	10·65 ,,
25·00	26·55 ,,

La présence d'acide azoteux ne gêne pas.

H_3PO_4:

L'acide phosphorique peut être titré comme un fort acide monobasique à $p_H = 4{\cdot}35$.[6]) Le point de transition de mon indicateur étant situé près de cette valeur, il peut bien servir pour titrer l'acide phosphorique jusqu'au premier degré d'ionisation.

Une solution d'acide phosphorique sensiblement *gr*-moléculaire a été titrée par *NaOH* 0·5 *n* en présence de notre indicateur à trouble, puis séparément en présence de jaune diméthyle jusqu'à coloration jaune intense et de phénolphtaléine (5 gouttes d'une solution à 1 %) jusqu'à teinte fortement rouge. Volume initial du liquide: 25 *cc*.

cc d'acide mis en œuvre	Consommation de *NaOH* 0·5 *n* en présence de mon indicateur	Consommation en présence de jaune diméthyle	Demi-consommation en présence de phénolphtaléine
1·00	1·05 *cc*	1·02 *cc*	1·07 *cc*
5·00	5·18 ,,	5·15 ,,	5·20 ,,
10·00	10·33 ,,	10·23 ,,	10·30 ,,
25·00	25·50 ,,	25·40 ,,	25·65 ,,

H_2CrO_4:

L'acide chromique lui aussi peut être titré comme un fort acide monobasique à $p_H = 4 \cdot 0$.[7]) Le titrage à l'aide d'indicateurs colorés présente des difficultés considérables, parce que la coloration intense de l'ion bichromate rend malaisé l'établissement de la fin du titrage.

Au moyen de mon indicateur l'acide se laisse bien titrer comme un acide monobasique.

La liqueur employée a été préparée en dissolvant 26 *gr* d'anhydride chromique (Merck pro analysi, exempt d'H_2SO_4) à 1 litre. Son titre a été établi iodométriquement; comme moyenne de 3 déterminations on a trouvé 2·5540 *gr* de CrO_3 dans 100 *cc*. 1 *cc* de *NaOH* 0·5 *n* correspond à 0·050005 *gr* de CrO_3 (0·05902 *gr* de H_2CrO_4), 1 *cc* de *NaOH* 0 1 *n*, à 0·010001 *gr* de CrO_3 (0·011803 *gr* de H_2CrO_4).

Après avoir ajouté 2 *cc* de *NaCl* 0·1 *n* et 2 *cc* de mon indicateur, on a titré par *NaOH* 0·5 *n* jusqu'à disparition du trouble. Vers la fin, il faut que le titrage soit fait avec précaution. Volume initial: 25 *cc*.

cc d'acide mis en œuvre	Consommation de *NaOH* 0·5 *n*	Trouvé *gr* de CrO_3	Différence en *gr* de CrO_3
2·00	1·00 *cc*	0·0500	— 0·0011
5·00	2·50 ,,	0·1250	— 0·0022
10·00	5·10 ,,	0·2550	— 0·0004
25·00	12·75 ,,	0·6376	— 0·0009
50·00	25·60 ,,	1·2800	+ 0·0003

Comme on le voit, les résultats sont satisfaisants.

Le titrage inverse du chromate par l'acide n'est pas possible avec mon indicateur, car le trouble apparaît trop tôt.

Le procédé décrit ci-dessus peut être appliqué avantageusement à la preuve et au dosage de l'acide chromique libre dans les bichromates alcalins. Ce dosage devient important surtout dans le cas où l'on veut user du bichromate alcalin comme étalon iodométrique,[8]) car même les bons produits du commerce renferment parfois de l'acide chromique libre. Pour doser ce dernier, on préconisait jusqu'ici le titrage conductométrique.

Voici comment on peut effectuer la *preuve* de l'acide chromique libre dans le bichromate: On dissout 1 *gr* de bichromate dans 10 *cc* environ d'eau, on filtre au besoin, puis on ajoute à la solution froide et limpide 1 *cc* de *NaCl* 0·1 *n* et 1 *cc* de mon indicateur. 0·0005 *gr* de CrO_3 (0·05 %) se trahissent encore par un trouble net apparaissant en

quelques secondes. Par contre, une solution de bichromate exempt d'acide libre reste limpide même après plusieurs heures.

Dosage d'acide chromique: 5 *gr* de bichromate, dissous dans 50 *cc* d'eau, sont additionnés de 2 *cc* de *NaCl* 0·1 *n* et de 2 *cc* d'indicateur. On y verse lentement la *NaOH* 0·1 *n* jusqu'à ce que la liqueur devienne tout à fait limpide.

Le dosage a été opéré sur un bichromate de potassium obtenu par deux recristallisations du produit Kahlbaum (pro analysi) et qui n'a pas donné la réaction de l'acide chromique libre. Puis on a ajouté 0·010 *gr* de CrO_3. Consommation de *NaOH* 0·1 *n* : 1·0 *cc*, ce qui s'accorde parfaitement avec la consommation théorique.

De la manière indiquée j'ai effectué le dosage de l'acide chromique libre dans quelques bichromates de potassium du commerce:

Produit	Consommation de *NaOH* 0·1 *n*	Trouvé % CrO_3
Kahlbaum zur Analyse	1·70 *cc*	0·34
Merck puriss. pro analysi	2·50 ,,	0·50
E. de Haën für Analyse	1·50 ,,	0·30
J. D. Riedel puriss. cryst. D. A. B. VI.	3·20 ,,	0·64
Schering-Kahlbaum puriss. cr.	3·70 ,,	0·74
Provenance inconnue	6·00 ,,	1·20

Résumé:

Le système cyanure mercurique-rhodanure chromique est un indicateur sensible de la concentration en ions $H^{\cdot}$; pour p_H inférieur à 4·0 il donne un trouble de chromirhodanure mercurique qui disparaît pour p_H inférieur à 4·0.

Le nouvel indicateur peut être appliqué au titrage des bases et des acides forts. Il se laisse utiliser dans le cas des solutions colorées ou renfermant des corps détruisant les indicateurs colorés. Il permet, en outre, de titrer avantageusement l'acide chromique et d'en rechercher ou doser de faibles quantités dans les bichromates.

Institut de Chimie analytique
à l'Université Charles de Prague
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) K. A. Hoffman-H. Wagner, *Ber. 41*, 317, 1628 (1908).
[2]) F. Feigl-J. Tamchyna, *Ber. 62*, 1897 (1929).
[3]) J. Roesler, *Annalen 141*, 185 (1867).
[4]) C. Mahr, *Z. anorg. Chem. 208*, 313 (1932).
[5]) I. M. Kolthoff, The Colorimetric and Potentiometric Determination of p_H, p. 38 (1931).
[6]) I. M. Kolthoff-H. Menzel, *Die Massanalyse*, II., p. 145 (1931).
[7]) ibidem, p. 154.
[8]) ibidem, p. 386.

SUR L'HYDRAZIDE 12-OXYSTÉARIQUE ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

par J. VOŘÍŠEK.

Les hydrazides des acides gras supérieurs prennent naissance dans l'action des acides gras, de leurs éthers-sels, chlorures ou amides sur l'hydrate d'hydrazine. Quand on opère avec l'acide gras libre, la réaction donne d'abord le sel hydrazinique qui se transforme en hydrazide par perte d'eau.[1]) Les éthers (chlorures, amides) d'acides gras donnent l'hydrazide par perte respectivement d'alcool, de HCl ou de NH_3.[2])

Parmi les hydrazides des acides gras supérieurs on a préparé celles des acides palmitique et stéarique; parmi les dérivés diacylés symétriques on connaît ceux des acides palmitique, stéarique, et comme dérivés mixtes l'acétylstéarylhydrazine, l'acétylpalmitylhydrazine et l'acétyloléylhydrazine.[1])

Dans la formation de tous ces corps c'était uniquement le groupe carboxyle ou la liaison éthylénique qui entraient en jeu. La question se pose maintenant quelle sera la manière de se comporter des acides gras supérieurs renfermant une fonction alcool. J'ai étudié la question sur l'acide oxystéarique obtenu à partir de l'acide ricinoléique par hydrogénation au moyen de l'hydrate d'hydrazine.

Dans la préparation de l'hydrazide oxystéarique je procédais de même que dans celle des hydrazides déjà connues, mais le produit possédait une tendance marquée à se séparer de ses solutions alcooliques à l'état amorphe, gélatineux, sans qu'il ait été possible de le faire cristalliser en employant d'autres solvants. J'ai toutefois réussi à le purifier à l'état de son hydrochlorure qui, lui, cristallise aisément et permet d'obtenir l'hydrazide pure.

Partie expérimentale.

Hydrazide 12-oxystéarique.

$$C_6H_{13}.CH(OH).[CH_2]_{10}.CO.NHNH_2.$$

L'acide 12-oxystéarique (p. de f. 81—82°) a été chauffé avec un excès d'hydrate d'hydrazine, au bain-marie et à reflux, pendant 12 heures.

Le produit dissous dans l'alcool a été additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, le précipité a été filtré, lavé à l'eau chaude, dissous dans l'alcool et saturé de gaz chlorhydrique. Les cristaux obtenus ont été recristallisés deux fois dans l'alcool saturé de HCl, puis redissous dans l'alcool seul. La solution a été faiblement alcalinisée par NH_3 et précipitée par un excès d'eau chaude, ce qui a donné l'hydrazide sous forme d'écailles de forme irrégulière, fusibles entre 115·5° et 116·5°.

Le produit réduisait énergiquement les solutions ammoniacales d'azotate d'argent. Il était insoluble dans l'essence de pétrole, très soluble dans l'alcool à 96% chaud d'où il se séparait à l'état floconneux ou même gélatineux. Il se laissait cristalliser uniquement dans un mélange d'alcool-éther-essence de pétrole (1 : 1 : 1) par évaporation lente de ses solutions diluées.

Analyse élémentaire:

Substance: 0·1829 *gr*, N_2 14·55 *cc* (20°, 752 *mm*).
51·4 *mgr*, CO_2 129·5 *mgr*, H_2O 57·05 *mgr*.

$C_{18}H_{38}O_2N_2$ (314·31): Calculé C 68·72%, H 12·19%, N 8·91%.
Trouvé C 68·71%, H 12·41%, N 8·96%.

Hydrochlorure. — Il a été obtenu en saturant de HCl gazeux une solution d'hydrazide dans l'alcool bouillant. Les cristaux obtenus, dont l'aspect rappelait les fibres de cellulose, ont été recristallisés dans l'alcool saturé de HCl, lavés à l'essence de pétrole et séchés à 110°. Ils fondaient alors de 162 à 163°.

Dosage de chlore:

0·2000 *gr* de substance ont été calcinés avec Na_2CO_3, puis l'ion chlore a été dosé par titrage mercurimétrique d'après la méthode d'E. Votoček.

Consommation de $Ag(NO_3)_2$ $N/10$ 5·81 *cc*.

$C_{18}H_{39}O_2N_2Cl$ (350·78): Calculé Cl 10·11%.
Trouvé Cl 10·30%.

Acétyl-12-oxystéarylhydrazine symétrique.

$C_6H_{13}.CH(OH).[CH_2]_{10}.CO.NH.NH.CO.CH_3$.

L'hydrazide initiale a été chauffée doucement avec un faible excès d'anhydride acétique (et un peu d'alcool) jusqu'à dissolution complète. Le refroidissement du liquide a séparé de fines aiguilles groupées en pinceaux. Après deux cristallisations dans l'alcool et lavage ultérieur avec l'essence de pétrole, le corps pur fond entre 144 et 145°.

Indice d'acétyle:

Substance: 0·5162 *gr*, *KOH n*/10 14·52 *cc*.

$C_{20}H_{40}O_3N_2$ (356·33): indice d'acétyle calculé 168·5.

,, ,, trouvé 168·71.

Acétyl-12-acétoxystéarylhydrazine symétrique.

$C_6H_{13}.CH(O.CO.CH_3)[CH_2]_{10}.CO.NH.NH.CO.CH_3$.

Un mélange d'hydrazide initiale et d'anhydride acétique a été chauffé à l'ébullition à reflux pendant $^1/_4$ d'heure. Le liquide réactionnel a été additionné d'un excès d'eau chaude, et l'huile séparée a été lavée à l'eau bouillante, dans un courant de CO_2, jusqu'à disparition de la réaction acide. Le produit ainsi purifié formait une huile épaisse jaune clair.

Indice d'acétyle:

Substance: 1·381 *gr*, *KOH n*/2 15·92 *cc*.

$C_{22}H_{42}O_4N_2$ (398·35): indice d'acétyle calculé 315·8.

,, ,, trouvé 317·6.

Bis-12-oxystéarylhydrazine symétrique.

$C_6H_{13}.CH(OH).[CH_2]_{10}.CO.NH.NH.CO.[CH_2]_{10}.CH(OH).C_6H_{13}$.

A 10 *gr* d'hydrazide 12-oxystéarique dissous dans 60 *cc* d'alcool on a ajouté par portions d'abord 2 *gr* d'iode, puis d'un seul coup 6 *gr* en solution alcoolique.

Le mélange a été versé, par portions et en agitant, dans 500 *cc* d'eau bouillante. Le produit séparé a été lavé à l'eau chaude, puis recristallisé plusieurs fois dans l'alcool. Il est en aiguilles microscopiques fondant de 153 à 154°.

Dosage d'azote:

Substance: 0·2478 *gr*, N_2 10·6 *cc* (19·5°, 740·1 *mm*).

$C_{36}H_{72}O_4N_2$ (596·58): Calculé *N* 4·67%.

Trouvé *N* 4·74%.

Bibliographie:

[1]) Hanuš et Voříšek: *Rozpravy České akademie 38*, No 6.

[2]) Curtius: *Journal f. prakt. Chem. Tomes* 50, 51, 52, 64, 68.

A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF THE LIQUID JUNCTION POTENTIALS. PART I.

By J. B. CHLOUPEK, VL. Z. DANEŠ and B. A. DANEŠOVA.

In spite of numerous efforts the question of the liquid junction potential laws remains unsolved both in its theoretical and practical aspects. If we take into consideration its importance for the exact determination of the single potentials and, in this connexion, of the individual ion activities, we cannot wonder that this arduous problem was attacked afresh nowadays from several investigators. The older papers bearing on this subject were concerned mostly with the experimental testing of the theoretical expressions due to Nernst, Planck, Henderson, Pleijel, Negbauer, Lewis and Sargent, and the authors, as we are now aware, were far from realizing fully the intricacy of the task.[1]) Today we know that it is yet impossible to measure their "absolute" values without making some special and rather dubious suppositions.

In one of our preceding communications[2]) we have made an attempt to ascertain the activity values of the silver ion in aqueous solutions of some electrolytes. That led us to study in detail the question of the liquid junction potentials. Our results are assembled in this paper from the point of view of the behaviour of these potentials when the concentration and valency type of the electrolytes whose solutions serve to build up the junction change. For a measuring cell we chose one that taken alone has an e. m. f. (electromotive force) equal (or nearly equal) to zero,*) as far as our present day knowledge goes. What we measure in this manner, is the algebraic sum of the liquid junction potentials in play in the cell. Such a cell is the following:

$$Hg/HgCl,\ 0{\cdot}1\ n\ KCl\ \text{(bridging solution)}\ 0{\cdot}1\ n\ HCl,\ HgCl/Hg.$$

*) Naturally *without counting* the liquid junction potentials.

According to the theory of Debye and Hückel, the activity coefficients of *Cl'* both in 0·1 *n KCl* solution and in 0·1 *n HCl* solution are equal. The cell should therefore have no e. m. f. save that due to junction potentials. But, on the other side, this concentration (0·1 *n*) is already past the limits of validity of the Debye-Hückel formula; one has, therefore, to expect a slight potential difference due to the small divergence of these activity coefficients. Nevertheless, one can reasonably estimate this e. m. f. to be very small and to attain hardly the order of magnitude of the experimental errors involved.

This cell, in various forms, was the subject of many investigations. For our treatment come into consideration the papers by Lewis, Brighton and Sebastian, — Fales and Vosburgh, — Harned, Mc Innes and Yeh, — and Guggenheim.[3]) The workers here named chose various methods to realize the liquid junctions. In the later period, there predominates — especially in the papers of American origin — the "flowing junction" proposed by Lamb and Larson[4]) and ameliorated by Roberts and Fenwick. According to the literature, it gives reproducible values. Nevertheless, there are also inherent drawbacks: the influence of the velocity of flow, the width of the junction,[5]) etc; we chose, therefore, another type of realization. Our device can be classed according to Guggenheim (l. c.) as the "free diffusion" type. The cylindrical symmetry demanded by the theory and supported by experience is here rigorously maintained. Quite recently there appeared two papers by A. L. Ferguson, K. Van Lente and R. Hitchens[6]) who use a modification of this type and claim an extraordinarily good constancy with time.

Apparatus.

The measuring arrangement has been previously fully described by us in this *Collection* (l. c. 2). We found it very advantageous for this sort of work to keep both the normal cell battery and the storage cell in the thermostat. The manufacture of the cells[7]) and their filling in vacuo or in a stream of hydrogen[8]) was carried out according to directions commonly approved. The special form of our salt bridge vessels with water-jackets on their four branches has been shown l. c. 2, Fig. 3 and the procedure of superposing the solutions without mixing (by means of special pipettes with the narrow bore tips turned upward) was dealt with there. It is well to emphasize here that no

porous bodies were used in our systems (a source of errors commonly not appreciated enough.[9]) The temperature of the main thermostat was maintained at 25 ± 0·005° C.

The results.

It is not our purpose to enter into theoretical evaluation of our results here. The older mathematical formulations of the problem are at variance with the present day theory of strong electrolytes. The new theory, on the other side, in its manifold and fruitful development has not yet come in closer touch with this problem. We give here directly our experimental results and leave the necessary discussion for the paper immediately following.

The concentration of the junction solutions was varied from complete saturation to 0·001 *n*. Solutions more dilute than this limit give sometimes (according to the type of salt) rather inconstant values. When the e. m. f. of the cell maintained at 25° C showed to have reached a steady state, the junction was warmed slowly to 32° C by means of a stream of water from an auxiliary thermostat, circulating in the water-jackets of the junction. The new equilibrium temperature was maintained for some time, the e. m. f. measured repeatedly; and then the temperature of the junction was lowered back to 25° C and the measurement repeated. The result was considered valid only when the two 25°-values of the e. m. f. coincided closely enough. It is interesting to note that in spite of the pronounced disturbance of the diffusion process due to these temperature changes the reproducibility was quite satisfactory, a sign of the stability of this type of junction. In order to obviate some possible objections to this manner of measuring of the temperature coefficients, we repeatedly checked our results in the following way: the junction tubes (previously warmed) were freshly filled for every measurement at both temperatures. The difference between the results obtained by these two methods was approx. only 0·04 millivolts. The sensibility of our potentiometric arrangement was $1 \cdot 10^{-5}$ volts, the "absolute" precision is, of course, lower and varying with several factors (concentration, the valency type of the electrolyte etc.). The measurements were pushed to the limits of sensibility, even in cases where the tabulated values are rounded off.

The temperature coefficients of the liquid junction potentials given here are to be regarded as informative numbers, not "absolute" values.

Table I.

Junction solution KCl.

Normality	Number of measur.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Guggenheim
4	10	4·34	— 0·2	— 2·8	1·1
2	10	4·36	— 0·15	— 2·2	4·57*)
1	10	8·55	—	— 2·0	8·4
0·5	10	12·41	—	— 1·9	12·55
0·1	15	27·08	—	— 2·0	27·00
0·05	10	36·63	0·2	— 2·1	—
0·01	10	56·87	0·2	— 1·8	
0·005	10	65·85	—	—	
0·001	10	86·97			

The first item gives the concentration of the junction solution, the second the number of measurements averaged, the third contains the measured e. m. f. and the two following indicate the temperature coefficients of the diffusion potentials (see also l. c. 2):

....0·1 *n KCl*, junction solution — junction solution, 0·1 *n HCl*....

The sign of the potentials is given as usual (the negative current from right to left). The last item contains the data obtained by Guggenheim (l. c. 3) with his "free diffusion" junction. The concordance with our values is very good. In one instance only there is a marked discrepancy: for $c = 4\ n$ we were not able, in spite of repeated efforts, to obtain such a low value as is given by the author aforesaid. This seems not to be an experimental error on our side, for with potassium nitrate (containing an ion of very similar mobility), we obtained again values as high as in the preceding case. As regards the fundamental potential difference 0·1 *n KCl*/0·1 *n HCl*, we have the data of Myers and Acree[12]) who found 0·0277 volts, whereas the same case investigated by Fales and Vosburgh (l. c. 3) gives 0·0270 volts, and, lastly, Mac Innes and Yu Liang Yeh find 0·02678 volts for this difference. One has, however, to bear in mind that the researches cited were made with different types of electrolyte "bridges".

*) interpolated.

Table II.

Junction solution NaCl.

Normality	Number of measur.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
5	4	7·0	-	- 1·6
3	4	3·2		1·8
1	4	5·0	-	2·0
0·5	4	19·7		2·1
0·1	5	29·3		2·2
0·05	5	35·8		2·2
0·01	5	57·3		
0·005	6	65·1		
0·001	6	86·2		

Table III.

Junction solution NH_4Cl.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
5	4	- 0·7	0·6	- 3·0
3	4	2·5		1·8
1	4	8·4	0·3	2·5
0·5	4	11·6	0·0	3·2
0·1	5	31·0		2·1
0·05	5	38·4		1·4
0·01	5	56·6		—
0·005	5	64·6		
0·001	6	86·2		

Table IV.

Junction solution KNO_3.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
3	4	5·0		2·4
1	4	9·7		2·3
0·5	4	13·4		2·3
0·05	4	36·0		- 2·2
0·01	5	55·6		
0·005	5	66·2		
0·001	5	85·4		

Table V.

Junction solution $NaNO_3$.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
7·5	4	— 6·9		— 1·4
3	4	— 1·3		— 2·1
1	4	7·1		— 2·2
0·2	4	20·4		— 1·9
0·05	4	36·2		— 2·0
0·01	5	56·2		
0·005	5	65·4		
0·001	5	85·8		

Table VI.

Junction solution NH_4NO_3.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
10	4	— 0·9		— 2·5
7·5	4	0·6		— 2·7
3	4	4·7		— 2·5
1	4	9·1		— 2·6
0·4	5	15·2		— 2·6
0·1	4	27·6		— 2·3
0·05	5	35·9		

Table VII.

Junction solution K_2SO_4.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
1·2	4	23·8	1·1	— 3·2
0·4	4	26·6	0·8	— 3·3
0·2	4	29·3	0·9	— 2·8
0·02	4	50·7	0·9	— 2·5
0·01	4	58·67	0·5	— 2·1

Table VIII.

Junction solution $(NH_4)_2SO_4$.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
6	4	22·72	1·8	— 3·8
2	4	23·41	1·8	— 4·0
0·8	4	24·1	1·5	— 3·4
0·2	4	29·1	1·0	— 3·6
0·1	4	33·7	0·9	— 3·5
0·01	5	57·6	1·2	— 2·6
0·001	5	88·1	0·6	— 0·9
0·0002	7	108·1		

Table IX.

Junction solution Na_2SO_4.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
2	4	22·4	1·0	— 2·6
1·4	4	23·3	1·1	— 2·3
0·6	4	24·5	1·0	— 2·4
0·2	4	26·7	1·1	— 2·6
0·1	4	33·8	1·3	— 2·8

Table X.

Junction solution $ZnSO_4$.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
6	4	16·4	0·5	— 2·0
3	4	18·1	0·3	— 1·8
1·4	4	20·6	0·6	— 2·0
0·4	4	27·1	0·6	— 2·2
0·1	4	37·0	0·7	— 2·8
0·01	5	64·7	0·5	— 2·0
0·001	8	86·4	0·0	— 2·3

Table XI.

Junction solution $MgCl_2$.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
8	4	— 15·7	0·6	– 3·0
3	4	– 7·7	0·8	— 2·4
1	4	2·1	0·5	— 2·7
0·2	4	16·0	0·7	– 1·8
0·1	4	23·7	0·6	– 1·8
0·04	4	38·3		– 1·9
0·02	6	40·4		– 1·4
0·01	5	54·1		– 0·8
0·004	7	71·88		

Table XII.

Junction solution K_2CrO_4

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
5	4	24·70	0·7	– 4·3
2	4	25·10	0·9	– 4·1
1	4	25·23	0·9	– 4·2
0·5	4	25·73	0·8	– 3·8
0·4	4	26·19	0·9	– 3·6
0·332	4	27·90	1·0	– 3·3
0·2	4	28·13	0·8	– 3·2
0·1	4	32·21	1·1	– 3·2
0·02	5	49·02	1·0	– 2·2
0·01	7	56·79	0·7	– 2·8
0·004	7	67·65		

Table XIII.

Junction solution $K_4Fe(CN)_6$.

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
2·72	4	26·57	1·1	— 3·5
1·2	4	27·09	0·8	— 3·4

Normality	Number of meas.	E. M. F. millivolts	Temp. coeff. 0·1 *n KCl*	Temp. coeff. 0·1 *n HCl*
0·4	4	28·59	0·6	— 2·9
0·2	4	31·16	0·5	— 3·2
0·04	4	43·32	0·6	— 3·0
0·02	4	49·81	0·4	— 2·6
0·004	6	64·36		— 2·1
0·001	7	82·23		

Received September 1933.

From the Physicochemical Laboratory, Faculty of Chemical Engineerings of the České Vysoké Učení Technické, Prague.

Summary.

This paper gives the experimental results of an investigation on the junction potentials in the cell:

Hg/HgCl, 0·1 *n KCl* (junction solution) 0·1 *n HCl*, *HgCl/Hg*.

For junction solutions were chosen types of strong electrolytes where the influence of the charge type of ions and degree of symmetry should be clearly indicated in the results, the chief variable being the concentration. The experimental realization of the "salt bridge" or liquid junction chosen for this work was that of the "free diffusion" type. The junction tubes (cylindrical symmetry) were water-jacketed on both sides in order to make possible the determination of the temperature coefficients of the liquid junction potentials, these coefficients forming an important basis for our treatment of the experimental results. These are given in the form of tables and their discussion is reserved for a paper immediately following this one.

References.

[1]) W. Nernst, *Z. physikal. Chemie* (1889), *4*, 129. — M. Planck, *Ann. Physik* (1890), *40*, 561. — W. Negbauer, *ibid.* (1891), *44*, 750. — P. Henderson: *Z. physikal. Chemie* (1907), *59*, 118. — (1908), *63*, 325. — G. N. Lewis and A. Sargent: *J. Amer. Chem. Soc.* (1909), *31*, 363. — Pleijel: *Z. physikal. Chemie* (1910), *72*, 1. — K. H. A. Melander: *ibid.* (1915), *90*, 59.

[2]) J. B. Chloupek and Vl. Z. Daneš: *Collection* (1932), *4*, 124, 165.

[3]) G. N. Lewis, Th. B. Brighton and R. L. Sebastian: *J. Amer. Chem. Soc.* (1917), *39*, 2245. — H. A. Fales and W. C. Vosburgh: *ibid.* (1918), *41*, 1291. — H. S. Harned: *ibid.* (1920), *42*, 1808. — D. A. Mc Innes and Yu Liang Yeh: *ibid.* (1921), *43*, 2563. — E. A. Guggenheim: *ibid.* (1930), *52*, 1315.

[4]) A. B. Lamb and A. T. Larson: *ibid.* (1920), *42*, 229. — E. J. Roberts and F. Fenwick: *ibid.* (1927), *49*, 2787.

[5]) G. Scatchard and T. F. Buehrer: *ibid.* (1931), *53*, 574.

[6]) A. L. Ferguson, K. Van Lente and R. Hitchens: *ibid.* (1932), *54*, 1279; 1285.

[7]) E. H. Archibald: *The Preparation of Pure Inorganic Substances* (1932).

[8]) H. Guentelberg: *Z. physikal. Chemie* (1926), *123*, 102. — S. R. Carter, F. M. Lea and R. A. Robinson: *J. Chem. Soc.* (1927), *131*, 1906. — R. H. Gerke: *J. Amer. Chem. Soc.* (1922), *44*, 1684. — M. Randall and L. E. Young: *ibid.* (1928), *50*, 989.

[9]) J. B. Chloupek and Vl. Z. Daneš, l. c. 2. — R. Fricke: *Z. f. Elektrochem.* (1924), *30*, 577.

[10]) C. N. Myers and S. F. Acree: *Amer. Chem. Journ.* (1913), *50*, 396.

POLAROGRAPHIC STUDIES WITH THE DROPPING MERCURY KATHODE. — PART XXXVI. — THE CATALYSIS OF THE ELECTRO-DEPOSITION OF HYDROGEN DUE TO THE PRESENCE OF THE PLATINUM METALS

by P. HERASYMENKO and I. ŠLENDYK.

In previous papers[1],[2]) the present authors described the catalytic effect due to traces of platinum exhibited in the deposition of hydrogen from acid solutions at the dropping mercury kathode. In continuation of this research the effect of other metals of the eighth group of the periodic system was investigated, some results of which are presented in this paper.

A great number of new phenomena observed during this work deserve a more detailed investigation than it was possible for the authors to accomplish until present. Owing to the unavoidable withdrawal of one of the authors, this investigation is temporarily interrupted. However it seems to us desirable to record what has so far been done.

The method employed. When an acid solution containing a very small amount of platinum salt is brought in contact with metallic mercury the deposition of platinum immediately takes place, the mercury passing into solution. If the mercury is made kathode the oxidation of mercury is prevented and the current is consumed only for electrodeposition of platinum.

The amount of platinum depositing in unit time at the dropping mercury kathode is, owing to the continual renewal of the electrode surface constant, and is directly proportional to the concentration of the platinum salt in solution. Thus the concentration of the electrodeposited platinum in the kathode surface can be easily controlled by changing the concentration of the platinum salt in solution.

It can be calculated that when using a 3×10^{-4} *n.* platinic chloride solution, only about 1 per cent of the kathode surface becomes covered with electrodeposited platinum atoms. In the majority of our ex-

periments we used much smaller concentrations of platinum salts in solution, namely within 10^{-4} and 10^{-7} *gr.*-equiv. per litre.

Therefore, in our experiments only from 1 per cent to 0·001 per cent of the kathode surface was covered with platinum atoms. It was found that even such very dilute "amalgams" of the metals of the eighth group produce a pronounced change in the appearance of the current-voltage curve due to hydrogen deposition from acid solutions.

The electrolysis was carried out in an atmosphere of nitrogen carefully purified from oxygen. The electrolysis cell consisted of two compartments. The kathodic compartment contained the solution to be electrolysed, the anodic compartment had the same solution but without the platinum salt. The mercury anode had to be placed in a separate compartment, because otherwise the concentration of the platinum salt in the vicinity of the kathode would not remain constant. (For other details of our experimental arrangement reference must be made to our previous publications.)[1],[2])

The reproducibility of the current-voltage curves of hydrogen deposition from acid solutions containing traces of platinum group metals depends upon a number of factors. Thus, when a very dilute solution of platinum salt was added to the investigated solution of hydrochloric acid, the catalytic effect was in general less pronounced than when the same equivalent from a more concentrated solution was added. This is ascribed to adsorption of platinum salt on the walls of the glass vessels and to reduction by impurities of organic nature; to this point it should be further borne in mind, that the effect of the metals of the eighth group on the hydrogen deposition is a heterogeneous catalysis and as such can be influenced to a high degree by the presence of traces of adsorbable matter acting as poisons.

In carrying out these experiments due attention was paid to eliminate as far as possible the above mentioned complicating factors.

Experimental results.

The following elements of the eighth group of the periodic system were investigated as to their effect on the electrolytic hydrogen deposition:

ruthenium, rhodium, palladium, iridium and platinum.

Osmium. Only a few experiments were carried out with the addition of this element in the form of osmic acid, OsO_4. Yet soon it was

found out that mercury is getting oxidized and that this caused irregular dropping of the capillary electrode and lead to irreproducible curves. Traces of this element give similar results to those of platinum, but the catalytic effect on the evolution of hydrogen seems somewhat lower than that of platinum.

Platinum. The simplest catalytic phenomena were observed with platinum salt additions to acid solutions.

In this case the current-voltage curve exhibits only one wave of the current which is due to the catalysis of hydrogen deposition by platinum atoms at the mercury kathode surface.

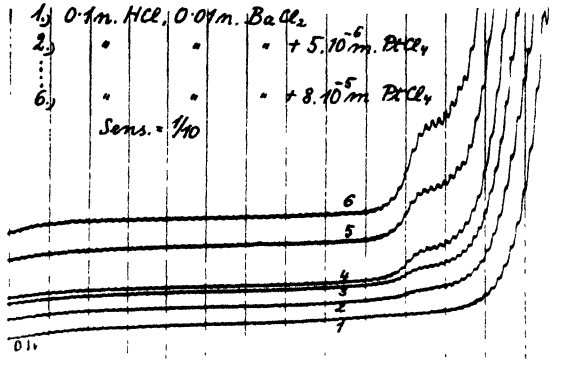


Fig. 1.

Influence of the addition of platinic chloride on the current-voltage curves in solutions of 0·1 *n. HCl.*

This catalytic deposition of hydrogen starts at a kathode potential which is by 0·1—0·2 volt more positive than the potential of hydrogen deposition at the pure dropping mercury kathode. (See Fig. 1).

It is notable that the dependence of the intensity (i) on the kathode potential (π) for the catalysed hydrogen deposition is given by the formula $\pi = 0{\cdot}058 \log i + \text{const.}$, whereas the non-catalytic reaction (on a pure mercury surface) follows the formula $\pi = 0{\cdot}087 \log i + \text{const.}$

When traces of platinum are present at the kathode surface, the current due to the catalytic hydrogen deposition reaches a state of saturation. This limiting current depends on the concentration of the platinum salt and on the concentration of hydrions. (See diagram, Fig. 2.)

Neutral salts considerably lower the limiting current of the catalyzed hydrogen deposition even when present in small concentrations. This

circumstance can also influence the reproducibility of the experimental results. The kathode potential of the catalyzed reaction is influenced by neutral salts in a similar manner as that of non-catalyzed hydrogen deposition. [Comp.[1]) and [3]).]

Iridium. The catalytic effect of this element is considerably greater than that of platinum. The accompanying polarograms (Figs. 3 and 4) show that concentrations of iridic chloride as low as 3×10^{-6} *n*. $IrCl_4$ strongly modify the shape of the current-voltage curve, whereas the

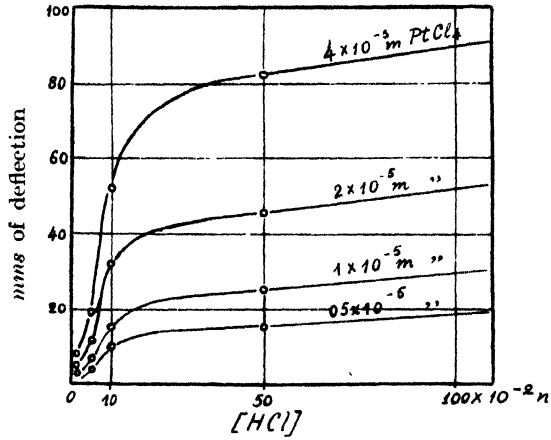


Fig. 2.

Dependence of the catalytic current on the concentration of hydrions and of platinic chloride.

same concentrations of platinic chloride will hardly produce an effect in acid solutions of the same strength. (The lowest curves in polarograms 3 and 4 correspond to pure acid solutions.) The current-voltage curves show in the presence of a trace of iridic chloride two bends of the current corresponding to two catalytic stages of hydrogen deposition. These two stages are denoted in the polarograms as C_1 and C_2. At the second stage, C_2, the current increases exponentially and approaches with increasing voltage a saturation value which is approximately proportional to the concentration of iridium. At the first stage, C_1, the current increases slowly and almost linearly with the increasing applied E. M. F.; it acquires, however, the normal, exponential shape with a small tendency to pass into a saturation state in normal hydrochloric acid and at high concentrations of iridic chloride.

The two increases of the current of the catalyzed hydrogen deposition suggest, that iridum atoms must be present at least in two forms in

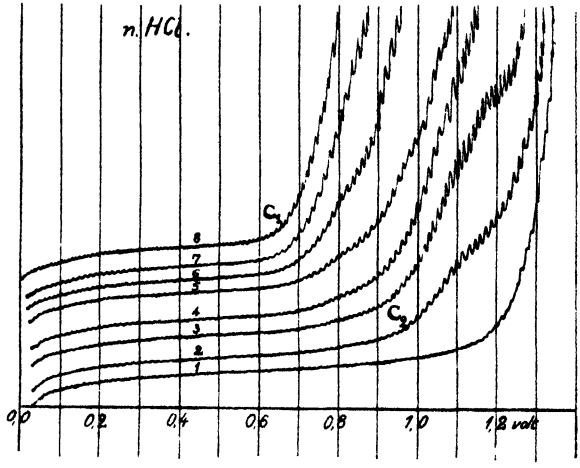


Fig. 3.

The current-voltage curves in solutions of n. HCl.
Curve 1 without iridium salt.
Curves 2—8 with 0·7, 1·5, 3, 6, 12, 24, 36 micromols of $IrCl_4$ per litre.

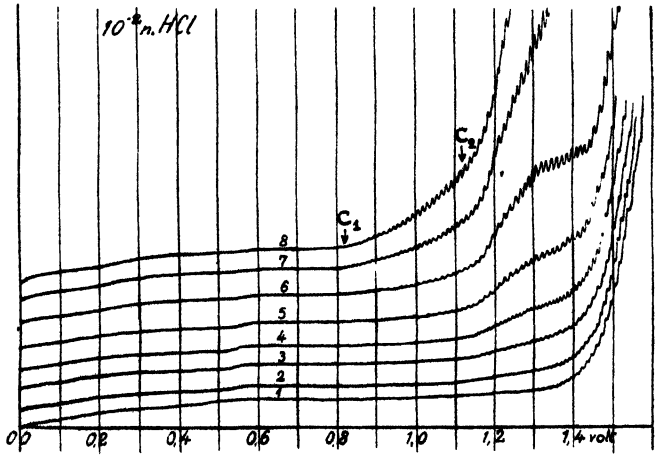


Fig. 4.

The current-voltage curves in solutions of 10^{-2} n. HCl.
Curve 1 without iridium salt.
Curves 2—8 with 0·7, 1·5, 3, 6, 12, 24 and 48 micromols of $IrCl_4$ per litre.

the kathode surface in order to produce two catalytic stages. The form corresponding to C_2 must be present in a greater quantity than that which is responsible for the first stage, C_1, because the amount of catalysis (= the height of the current) is greater at the second stage. Since the saturation currents in both catalytic stages are not well developed, the readings of the height of the waves could not be taken as exactly as in the case of platinum. We have therefore chosen as a measure for the catalytic activity of iridium the sum of the currents in the two stages. The dependence of the catalytic activity of iridium

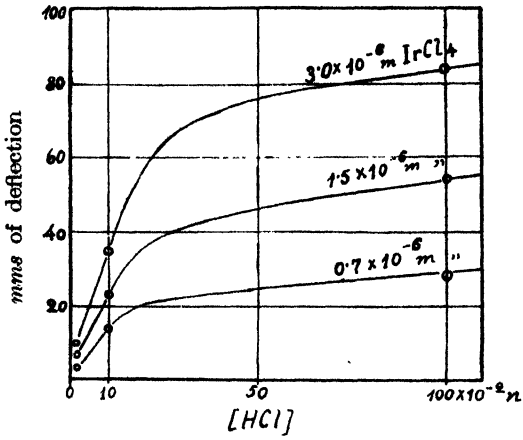


Fig. 5.

Dependence of the catalytic current on the concentration of hydrions and of iridic chloride.

on the concentrations of hydrions and of iridic chloride is shown in the diagram, Fig. 5. Similarly as in the case of platinum the limiting current of the hydrogen deposition catalysed by iridium increases considerably from 0·01 *n*. to about 0·5 *n*. *HCl*; a further increase of the concentration of hydrions changes the limiting current only slightly.

On certain current-voltage curves especially in 0·1 *n*. hydrochloric acid one more catalytic stage could be observed in the presence of iridic salts. This third stage of catalysis appears at the kathode potential of 0·75—0·85 volt and reveals itself by a discontinuous bend of the current curve. This stage is denoted as C_1'. (See polarogram Fig. 6.)

The approximate values of the kathode potential at which individual catalytic stages take place are compiled in the following table.

Table 1.

Kathode potentials of hydrogen deposition in the presence of iridium

	O *)	C_2	C'_1	C_1
n HCl	— 1·17 v.	— 0·9 v.	— 0·7(?) v.	— 0·5—0·6 v.
0·1 *n HCl*	— 1·22	— 0·98	— 0·75—0·85	— 0·6
0·01 *n HCl*	— 1·28	— 1·05	—	— 0·6—0·7

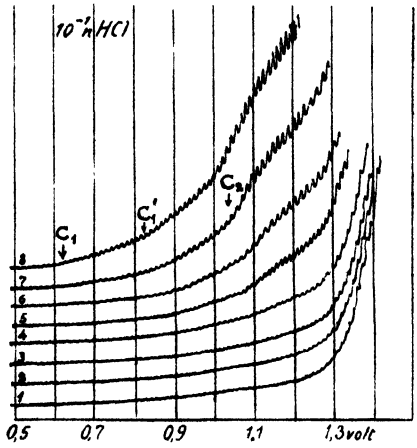


Fig. 6.

The current-voltage curves in solutions of 0·1 *n*. *HCl*.
Curve 1 without iridium salt.
Curves 2—8 with 0·15, 0·3, 0·6, 1·2, 2·4, 4·8 and 9·6 micromols of $IrCl_4$ per litre.

The difference of potentials between the catalytic stages is approximately constant amounting to about 0·2 volt.

Palladium. As already stated previously[1],[2]) the influence of this element on the hydrogen deposition at the dropping mercury kathode is vanishingly small. In order to produce the same effect as observed with platinic chloride an approximately hundred times greater concentration of palladium chloride was necessary. At first the effect of palladium on the hydrogen deposition seemed so small, that the authors believed that palladium atoms deposited at the mercury kathode have no catalytic activity and that the slight effect observable with some

*) The deposition potential at a pure mercury surface.

solutions of palladium chloride (10^{-4} molar) was ascribed to the contamination of the palladium salt with other metals of the eighth group. However, this statement could not be proven decisively and, therefore, we assume at present that palladium atoms embedded in the mercury surface also possess a catalytic activity although a very small one.

Rhodium. The characteristic current-voltage curves of hydrogen deposition catalyzed by electrodeposited rhodium atoms are shown in the polarogram Fig. 7. Here again we observe two catalytic stages

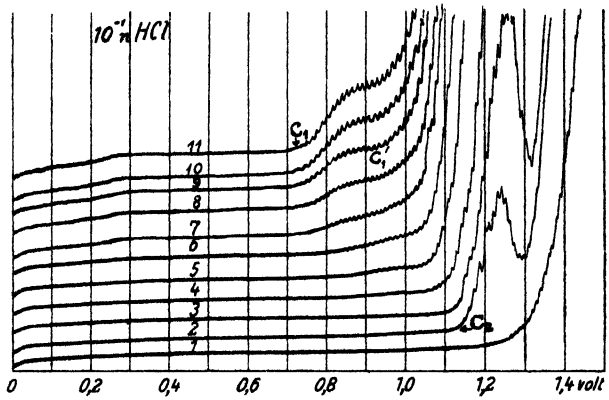


Fig. 7.

The current-voltage curves in solutions of 0·1 *n*. *HCl*.
Slowly dropping mercury kathode.
Curve 1 without rhodium salt.
Curves 2—11 with 0·7, 1·3, 2·7, 5·4, 10·7, 21·4, 32·7, 40, 51 and 62 micromols of $RhCl_3$ per litre.

C_1 and C_2. At the stage C_2 the current increases exponentially according to the formula

$$\pi = -0{\cdot}058 \log i + \text{const.}$$

The first stage, C_1, develops only at higher concentrations of rhodium chloride; in the latter case the current increases sluggishly. It is seen from the polarogram Fig. 7 that the main proportion of catalysis takes place at the second stage, C_2. At higher concentrations of rhodium chloride the current-voltage curves (curves 7—11, Fig. 7) indicate faintly also the third catalytic stage C'_1.

The mode of the catalyzed electrodeposition of hydrogen is dependent on the rate of dropping, as is evident from a comparison of polaro-

grams Fig. 7 and Fig. 8. Both polarograms were obtained with the same concentration of hydrochloric acid and of rhodium chloride, yet with different capillaries used for the mercury kathode. The capillary in Fig. 8 gave a greater rate of dropping which reveals itself on the curves of Fig. 8 by an increased slope of the linear part of the current-voltage curves. [This linear current corresponds to the charging of the molecular condenser at the kathode interface. (Comp.[3])].

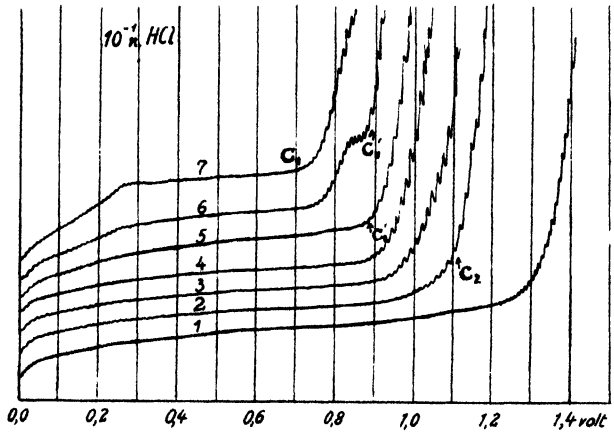


Fig. 8.

The current-voltage curves in solutions of 0·1 *n*. *HCl* obtained with a quickly dropping mercury kathode.
Curve 1 without rhodium salt.
Curves 2–7 with 2·7, 4, 10·7, 27, 40 and 107 micromols $RhCl_3$ per litre.

The catalytic stage C'_1 — almost imperceptible in the curves of Fig. 7 — becomes very well developed when the rate of dropping has increased (Fig. 8). At the same time the increase of the current at stage C_1 acquires a more regular, exponential shape.

These phenomena indicate that the catalysis of hydrogen deposition with electrodeposited rhodium atoms can take a different course according to the time allowed for rhodium atoms to arrange in groups of varying catalytic activity. However, the authors do not consider the effect of the rate of dropping as definitely established, because in the experiments carried out with a quickly dropping kathode the solutions contained a trace of oxygen. What factor has the predominant influence, whether the rate of dropping or the presence of a trace of oxygen, has to be decided by further experiments. At pre-

sent it may be stated that — whatever was the actual cause of the considerable differences in the shape of the current-voltage curves observed — the result was a profound change in the distribution of the atoms of catalyst effected by a slight change in the experimental conditions.

The approximate kathode potentials at which different stages of hydrogen deposition take place at the mercury surface contaminated with rhodium are given in the following table.

Table 2.

Kathode potentials of hydrogen deposition in the presence of rhodium.

	O	C_2	C'_1	C_1
0·1 n HCl	— 1·22 v.	— 1·05 v.	— 0·8 v.	— 0·7 v.

The catalytic activity of rhodium as judged from the total height of the limiting currents of all catalytic stages is considerably greater than that of iridium. Similarly as in the case of platinum and iridium the catalytic effect of rhodium depends also on the concentration of hydrions. The curves for this dependence are analogous to Figs. 2 and 5.

Ruthenium has a still greater catalytic effect on the hydrogen deposition than rhodium. The typical current-voltage curves obtained with additions of ruthenium are reproduced in Figs. 9 and 10. The shape of the current-voltage curves is in this case analogous to that observed with rhodium and iridium, *viz.* there were found three stages of hydrogen deposition (C_1, C'_1 and C_2) at similar kathode potentials.

In this case also the main part of the catalysis takes place at the stage C_2. The increase of current is at this stage, especially at small concentrations of hydrions (e. g. 10^{-2} n HCl), well characterized by the formula

$$\pi = - 0{\cdot}058 \log i + \text{const.}$$

At higher concentration of hydrions this simple relationship is not so evident owing to the superposition of the currents of stages C_1 and C'_1. The increase of current at stages C_1 and C'_1 is very sluggish, so that in some cases the current-voltage curve seems to correspond to a single electrochemical process characterized by the equation of the form $\pi = - a \log i +$ const., where a is greater than 0·2.

Such an erroneous interpretation could be given, e. g., to curves 6—8 in the polarogram Fig. 10; indeed we find similar faulty conclu-

sions in several recent investigations on overpotential, especially in cases where only a few points of the current-voltage curves have been actually measured and the size of the surface not defined.

The total current due to the hydrogen deposition catalyzed by ruthenium increases with the concentration of hydrions considerably in the range between 10^{-3} to 10^{-2} n HCl.

At concentrations above 10^{-2} n. HCl the total height of the catalytic current remains practically constant, in which respect ruthenium

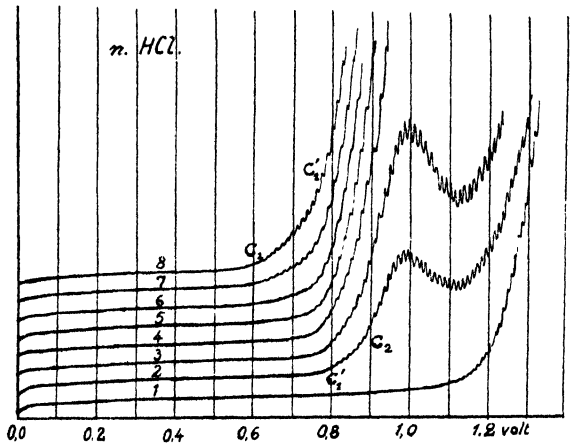


Fig. 9.

The current-voltage curves in solutions of n. HCl.
Curve 1 without ruthenium salt.
Curves 2—8 with 0·7, 1·3, 2·7, 4·0, 10·7, 21·3, 42·7 micromols of $RuCl_3$ per litre.

seems to differ from other elements of the eighth group, which cause the catalytic current to attain its full value in a ca. 50 times greater concentration of hydrions (compare Figs. 2 and 5).

Discussion of results.

The above experimental results show that the elements investigated produce a considerable decrease in the overpotential of hydrogen. In the presence of traces of these elements at the kathode surface three stages of catalytic hydrogen deposition may occur, which have been denoted as C_1, C'_1 and C_2. The beginning of each catalytic stage on the current-voltage curve is characterised by a definite value of the kathode potential which, for example, in normal hydrochloric acid

is as follows: $C_1 = 0{\cdot}5—0{\cdot}6$ v.; $C'_1 = 0{\cdot}7—0{\cdot}8$ v.; $C_2 = 0{\cdot}9$ v., whereas the deposition of hydrogen at the pure dropping mercury kathode takes place at $-1{\cdot}17$ v. (from the normal calomel zero).

The exact values of these potentials depend on the concentration of the catalyst and on the concentration of hydrions. Platinum and palladium produce only the stage C_2, which among all the catalysts investigated shows the highest saturation current.

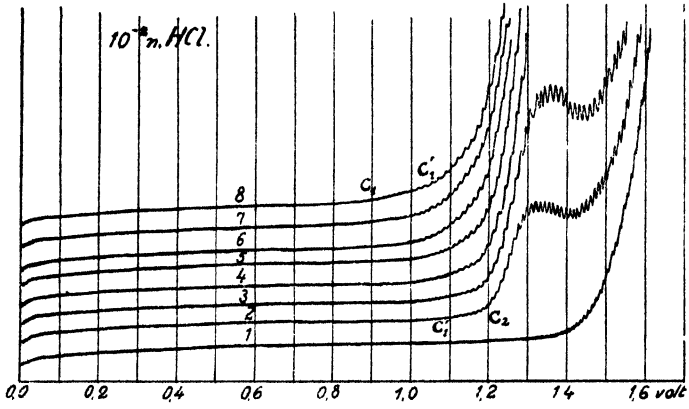


Fig. 10.

The current-voltage curves in solutions of 0·01 *n*. *HCl*.
Curve 1 without ruthenium salt.
Curves 2—8 with 0·7, 1·3, 2·7, 5·3 10·7, 21·3 and 42·7 micromols of $RuCl_3$ per litre.

Stages C_1 and C'_1 are shown perceptibly only on current-voltage curves obtained at considerable concentrations of the catalyst and of hydrions.

The catalytic effect, measured by the height of the total current of all catalytic stages, strongly depends on the nature of catalyst used.

A comparison of the catalytic effects of different catalysts in 0·01 *n*. hydrochloric acid is given in the diagram Fig. 11, where the total catalytic current is plotted against the concentration of the catalyst. (Similar diagrams were obtained for other concentrations of hydrions in solution.)*)

A significant result of this comparison is that the catalytic effect of the elements of the eighth group is a function of their position in the

*) We do not compute numerical values of the catalytic currents in tabular form, owing to the approximate nature of these measurements.

periodic system. In the series *Ru*, *Rh*, *Pd*, ruthenium is the strongest catalyst, palladium the weakest.

In the series *Ir*, *Pt*, iridium has a considerably greater effect than platinum. Osmium seems to be an exception to this. In the series *Os*, *Ir*, *Pt*, osmium has a somewhat lower total catalytic activity than platinum.

It is interesting to note that E. Müller and K. Schwabe[4]) have found the reverse order in the catalytic activity of these metals considering the catalysis of the decomposition of formic acid. There palladium is the strongest catalyst.

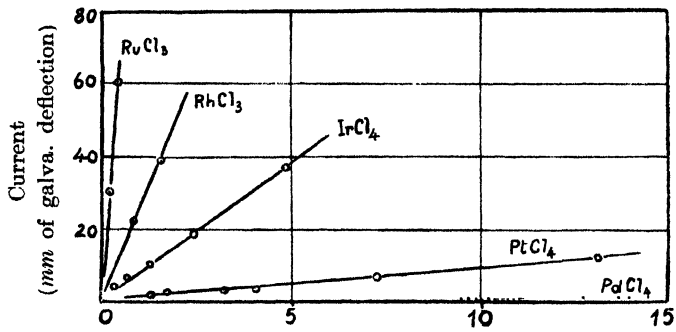


Fig. 11.

The dependence of the catalytic current of hydrogen deposition in 0·01 *n*. *HCl* on the concentration of catalyst (*gr*.-equiv. × 10^{-5}).

It is noteworthy that those metals of the eighth group which absorb hydrogen in appreciable amounts at room temperature (i. e. palladium and platinum) are the weakest catalysts in lowering the overpotential at the mercury kathode.

Palladium, which has an exceptional ability to absorb hydrogen, shows in our case an abnormally low catalytic effect on the deposition of hydrogen at the mercury kathode. In order to produce a perceptible effect on the current-voltage curve of normal hydrochloric acid an addition of about 10^{-4} *gr*.-equiv. of palladium chloride is necessary whereas it is sufficient to add only 10^{-7} *gr*.-equiv. of ruthenium chloride to obtain the same effect.

The following tentative explanation is proposed for the occurrence of the three catalytic stages of hydrogen deposition observable in the presence of ruthenium, rhodium and iridium.

During electrolysis these metals deposit at the dropping mercury kathode simultaneously with hydrogen atoms. As long as the concentration of the metal electrodeposited at the mercury surface is small, almost all atoms of the catalyst become embedded in the surface layer of mercury atoms so that their field of force (valency linkages) is to a great extent neutralized by the surrounding mercury atoms. These partially "bound" atoms act as catalytic centres for the formation of hydrogen molecules, which reaction takes place at a kathodic potential not very distant from that of the hydrogen deposition at the pure mercury surface. This process corresponds to stage C_2 in the current-voltage curves.

Now, the cohesive forces between the individual atoms of platinum or palladium are not so great as those of *Ru*, *Rh* and *Ir*, judging from their lower melting points in comparison with those of *Ru*, *Rh* and *Ir*. Therefore, the atoms of electrodeposited platinum or palladium are not inclined to aggregation and may be held in the mercury surface even in a true solution under the formation of dilute amalgams.

On the other hand the surface solutions of ruthenium, rhodium or iridium atoms should be more susceptible to aggregate into polyatomic complexes which would be more effective in the catalysis of evolution of hydrogen.

Larger concentration of the catalyst in the mercury surface increases the probability of aggregation, the formation of which will depend also on time. A kathode with a slowly growing surface should, therefore, show a different aggregation and distribution of the atoms of a catalyst than a kathode with a quickly growing surface.

Now, the freshly electrodeposited atoms of the catalyst will form an atomic solution equally distributed over the surface. We regard these as responsible for the catalytic stage C_2. With increasing concentration of catalyst the atoms will arrange in pairs or triplets, but still their field of force will remain strongly weakened by the underlying and surrounding mercury atoms. These particles will promote catalysis at stage C'_1.

A further increase of the catalyst concentration will induce these complexes to aggregate to larger particles probably of a micro-crystalline nature. At these particles the hydrogen overpotential should have the smallest value and on them the catalytic stage C_1 will take place.

The three different groups of catalytic centres are illustrated by the sketch Fig. 12.

The dependence of the intensity on the kathode potential at the stage C_2 is in all cases where this relationship could be exactly followed

$$\pi = -0{\cdot}058 \log i + \text{const.}$$

This simple relationship can be explained by the assumption that all non-segregated, partially bound atoms of the catalyst are in a uniform state. For this case the theory of overpotential developed by J. Heyrovský[5]) leads to the above formula.*)

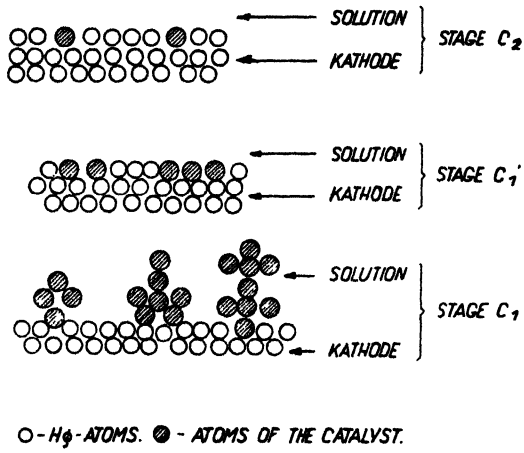


Fig. 12.

The increase of the current at stages C_1 and C'_1 is usually not so regular as at the stage C_2, but the current rises sluggishly and almost linearly with the increasing applied voltage. This abnormal shape of the current-voltage curve is ascribed to the presence of a number of catalytic centres having different activities. When the deposition of hydrogen has attained its saturation value at the most active centres, the reaction can proceed further (on an increase of the applied voltage) at other catalytic centres of a slightly lower activity.

It has to be assumed that each type of the aggregated atoms contributes a certain activation energy for the formation of molecular hydrogen and that, therefore, to each type corresponds a current-voltage

*) The relationship between the current intensity and the kathode potential as well as other phenomena bearing on the theory of overpotential will be discussed in a future paper by one of us.

curve of the shape $\pi = -a \log_{10} i + b$. The different types of catalytic centres differ mainly in the value of the constant b, whereas the constant a equals at room temperature, in most cases 0·058.

Since the extent of aggregation depends on time, conditions may be found at the dropping mercury kathode under which one of the types of the aggregated particles will predominate.

At a slowly growing surface of the kathode catalytic stage C'_1 is almost entirely absent (Fig. 7), whereas at the quickly growing kathode surface the catalytic stage C'_1 predominates over the stage C_1 (the latter appears only at a great concentration of the catalyst). Complexes producing the stage C'_1 have probably the least stability. The dependence of the aggregation on time manifests itself also within each group. Thus, at the quickly dropping mercury the shape of the current-voltage curves at stages C_1 and C'_1 approaches the simple exponential character, indicating the predominance of the aggregated types C_1 and C'_1. On the other hand, at a slow rate of dropping the electrodeposited atoms of the catalyst have time enough to aggregate into numerous complexes of different catalytic activity; the individual current-voltage curves due to these different complexes superpose giving a current-voltage curve of no exponential character.

The large increase of the limiting current of the catalyzed evolution of hydrogen within the 0·01 n. and 0·05 n. concentration of hydrions (Figs. 2, 5) is in agreement with the deductions drawn by the present authors from their observations of overpotential at the pure mercury kathode.[3]) There it was ascertained that the largest increase of the adsorption of hydrions also occurs in concentrations between 0·01 and 0·05 n.

At still greater concentrations of the acid the amount of hydrions adsorbed at the mercury kathode tends towards saturation and we therefore observe a limiting current of the catalyzed electro-deposition of hydrogen.

Finally it should be pointed out that the totally indifferent behaviour of the metals adjacent to the platinum group, viz. of copper, silver and gold, is in accord with the above explanation.

These metals do not change the overpotential of hydrogen when deposited at the dropping mercury kathode from acidic solutions [l. c.[1])]; the reason for this is that they exist in the mercury phase in a true, i. e. atomic solution and have the deposited atoms considerably hydrargyrated owing to their affinity for mercury. Such dilute amalgams cannot, of course, cause any catalytic effects accord-

ing to the process pictured above. Palladium, which possesses distinct affinity for mercury, loses a large part of its catalytic activity no doubt in the same way.

The authors thank Professor J. Heyrovský for his interest and advice in this investigation.

Received October 30th, 1933.

The physico-chemical Institute,
Charles University, Prague.

Summary.

The catalytic effect of traces of ruthenium, rhodium, palladium, iridium and platinum on the electro-deposition of hydrogen at the dropping mercury kathode has been investigated.

The elements produce in general three stages in the catalytic deposition of hydrogen: stage C_1 at —1·2 v., stage C'_1 at —0·9—1·05 v.; stage C_2 at —0·5—0·7 v. (from the normal calomel zero). Platinum and palladium show only the stage C_1. The occurrence of the three stages of the catalytic hydrogen deposition was explained by the formation of three types of catalytic centres having different catalytic activities. These differences are due to aggregation of atoms of the catalyst into polyatomic complexes at the mercury surface.

The total effect of catalysis — measured by the sum of the limiting currents of all catalytic stages — depends on the position of the catalytically acting element in the periodic system.

In the series *Ru-Rh-Pd* palladium is by far the weakest catalyst; platinum acts considerably less than iridium.

The development of various catalytic stages depends on time; by varying the rate of dropping the catalytic effects of stages C_1 or C'_1 can be either intensified or suppressed.

The limiting current of the catalytic hydrogen deposition greatly increases with increasing concentration of hydrions up to about 0·05 n; further increase of the concentration of hydrions produces a slow increase of the limiting current towards a maximal value.

Literature.

[1]) I. Šlendyk and P. Herasymenko: *Z. physikal. Chem. A*, *162*, **223**, (1932).

[2]) I. Šlendyk: *Collection 4*, 336 (1932).

[3]) P. Herasymenko and I. Šlendyk: *Z. physikal Chem. A*, *149*, 123 (1930).

[4]) E. Müller and K. Schwabe: *Z. Elektrochem. 34*, 170 (1928).

[5]) J. Heyrovský: *Rec. Trav. Chim. 44*, 499 (1925); *46*, 582 (1927).

SUR LA *N*-PHÉNYLPIPÉRAZINE
(Recherches sur les bis-[β-halogénoéthyl]-amines III.)

par V. PRELOG et G. J. DŘÍZA.

Les dérivés monosubstitués à l'azote de la pipérazine sont peu connus. La fixation des divers réactifs sur la pipérazine s'effectue ordinairement de manière symétrique, c'est-à-dire porte sur l'un et l'autre atomes d'azote. Comme exemples d'une fixation unilatérale citons ici les essais faits par T. S. Moore, M. Boyle et V. M. Thorn[1]) en vue d'obtenir les dérivés monoacylés et autres, puis ceux de Fourneau[2]) et de ses collaborateurs qui réussirent à fixer les oxydes d'éthylène unilatéralement à la molécule de la pipérazine, et cela dans une réaction assez nette. Comme exemples singuliers signalons enfin les dérivés obtenus par Godchot et Mousseron[3]) dans l'action des α-chlorocétones alicycliques sur la pipérazine. Par contre, on ne connaît presque pas de dérivés simples *N*-monoalcoylés ou *N*-monoacylés.

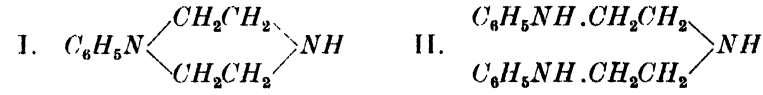
En considération du fait que l'introduction de groupes basiques ultérieurs dans la molécule d'un médicament basique modifie souvent d'une façon avantageuse ses propriétés thérapeutiques, nous avons essayé d'élaborer une méthode de préparation des pipérazines *N*-monosubstituées à partir des amines primaires et de leurs dérivés suivant le schéma

$$R.NH_2 + \begin{matrix} X\,CH_2CH_2 \\ X\,CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH\ X \rightarrow R.N\!<\!\!\begin{matrix} CH_2CH_2 \\ CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$$

Ainsi que nous l'avons montré antérieurement,[4]) les sels de bis-[β-halogénoéthyl]-amines sont aisément accessibles à partir de la diéthanolamine technique.

Au cours de notre travail nous avons établi que dans le cas des amines grasses la réaction se complique par le fait que ces bases mettent en liberté de leurs sels les bis-[β-halogénoéthyl]-amines. Ces dernières subissent alors des transformations dont l'un de nous rendra compte dans une communication ultérieure. Par contre, la réaction

est nette avec les amines aromatiques primaires,*) dont la basicité est moins prononcée. Comme produit principal de la réaction de l'aniline et de l'hydrochlorure de bis-[β-chloréthyl]-amine ou de l'hydrobromure de bis-[β-bromoéthyl]-amine, on obtient la N-phénylpipérazine (I) à côté d'une moindre proportion de bis-[β-phénylaminoéthyl]-amine (II):



La N-phénylpipérazine constitue un liquide huileux incolore, inodore, fortement basique qui attire l'acide carbonique de l'air atmosphérique en se transformant en son carbonate cristallisé, blanc. Elle donne des sels avec 1 équivalent d'acides halogènehydriques. Ses propriétés physiologiques présentent un intérêt particulier. Comme l'ont montré des essais préliminaires,**) elle exerce, même en faibles doses, une action fort énergique sur l'organisme. En effet, elle accélère le pouls et la respiration, provoque une hypersensibilité à l'excitation extérieure, et à la dose de 0·1 *gr*/1 *kg* (lors de l'application sous-cutanée chez le lapin) elle détermine même la mort. Sous ce rapport la N-phénylpipérazine diffère donc essentiellement de la pipérazine et de la N-N'-diphénylpipérazine qui constituent des corps assez indifférents au point de vue physiologique. Pour les propriétés physiologiques des pipérazines N-monosubstituées nous renvoyons à un mémoire ultérieur.

L'acylation de la N-phénylpipérazine respectivement par les chlorures d'acétyle et de benzoyle au sein d'un dissolvant anhydre nous a fourni les hydrochlorures de la N-acétyl- ou N-benzoyl-N-phénylpipérazine avec un rendement presque quantitatif. De ces sels l'alcali met aisément en liberté les bases libres. Le chlorure p-toluènesulfonique en présence d'alcali nous a donné la N-p-toluènesulfo-N-phénylpipérazine en beaux cristaux.

En sa qualité d'amine aromatique tertiaire la N-phénylpipérazine se laisse aisément copuler avec les sels diazonium. Nous avons préparé ainsi le 4'-nitro-4-pipérazyl-azobenzène et le 4-pipérazylazobenzène-4'-sulfonate de sodium.

L'extension de la réaction de la bis-[β-halogénoéthyl]-amine à d'autres amines, et l'application des corps ainsi obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

*) La réaction fait l'objet de la demande de brevet tchécoslovaque No 6.777-33.
**) Nous devons ces essais à l'amabilité de M. J. Rosický.

Partie expérimentale.

N-Phénylpipérazine.

40 *gr* de chlorhydrate de bis-[β-chloroéthyl]-amine dissous dans 140 *gr* de méthanol ont été chauffés, au bain-marie et à reflux, pendant 16 heures avec 40 *gr* d'aniline. Après refroidissement, le produit s'est séparé en cristaux qu'on a purifié par une cristallisation dans le méthanol. Les eaux mères ont fourni une portion ultérieure de produit cristallisé. Le rendement total était de 21 *gr*. Du sel, la base huileuse a été libérée par le procédé habituel, puis repris dans l'éther et soumise au fractionnement sous pression réduite. A côté d'une proportion peu considérable de produit de tête et de produit de queue la *N* phénylpipérazine pure distillait entre 162 et 164° sous 22 *mm* de mercure, avec un rendement de 12 *gr*. Lors d'une nouvelle distillation le corps bouillait à 156° sous 6 *mm* de mercure (température du bain: 190°). La nouvelle base constitue un liquide huileux, incolore et inodore, non miscible à l'eau. Poids spécifique $d^{14°}_{4°} = 1{\cdot}0725$. Indices de réfraction à 16·8°

n_α — 1·58443 n_D — 1·59053 n_β — 1·60665 n_γ — 1·62135

	α	D	β	γ	$\beta - \alpha$	$\gamma - \alpha$
M calculé	49·76	50·12	50·96	51·65	1·200	1·875
M trouvé	50·71	51·14	52·26	53·28	1·558	2·576
EM	+ 0·95	+ 1·02	+ 1·30	+ 1·63	+ 0·358	+ 0·701
ΣM	+ 0·58	+ 0·63	+ 0·80	+ 1·01	+ 30%	+ 37%

Analyse:

Substance: 161·4 *mgr*; CO_2 439·7 *mgr*, H_2O 127·7 *mgr*.
5·068 *mgr*; N_2 0·763 *ccm* (17°, 732 *mm*).

$C_{10}H_{14}N_2$ (162·0): Calculé *C* 74·07%, *H* 8·64%, *N* 17·28%.
Trouvé *C* 74·32%, *H* 8·80%, *N* 17·11%.

Les eaux mères après l'hydrochlorure de *N*-phénylpipérazine ont été évaporées à sec, la base en a été libérée comme ci-dessus, puis fractionnée dans le vide. A côté de l'aniline inaltérée et de 3·5 *gr* de phénylpipérazine on a pu isoler 8·8 *gr* d'un corps huileux, jaunâtre, distillant entre 271 et 272° sous 22 *mm* de mercure (bis-[β-phénylaminoéthyl]-amine).

De même qu'avec l'hydrochlorure de bis-[β-chloroéthyl]-amine l'aniline réagit avec l'hydrobromure de bis-[β-bromométhyl]-amine, même beaucoup plus rapidement. En employant, pour enlever l'acide bromhydrique, le carbonate de sodium anhydre au lieu de l'excès d'ani-

line, nous avons obtenu la *N*-phénylpipérazine avec un rendement atteignant presque 90%.

Hydrochlorure: On l'obtient le mieux en employant 1 molécule d'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Recristallisé dans l'alcool absolu il se sépare en minces prismes allongés, fondant constamment à 247° avec décomposition (p. de f. non corrigé).

Le sel a été analysé après dessiccation sur H_2SO_4.

Substance: 6·317 *mgr;* N_2 0·775 *ccm* (13·5°, 747 *mm*).

$C_{10}H_{15}N_2Cl$ (197·44): Calculé *N* 14·19%.
Trouvé *N* 14·3%.

Hydrobromure: Nous l'avons préparé par cristallisation du produit obtenu lors de la condensation de l'hydrobromure de bis-[β-bromoéthyl]-amine avec l'aniline. Point de fusion 250—252° (après cristallisation dans l'alcool). Pour l'analyse, le sel a été séché à 110° dans le vide.

Substance: 163 *mgr; AgBr* 127·1 *mgr.*

$C_{10}H_{15}N_2Br$ (243·9): Calculé *Br* 32·76%.
Trouvé *Br* 33·1%.

N'-acétyl-*N*-phénylpipérazine.

On mélange une solution éthérée ou benzénique d'*N*-phénylpipérazine avec une solution de chlorure d'acétyle. On voit se séparer immédiatement un précipité blanc. Après un court repos, le produit est essoré, puis transformé en base libre par action d'alcali. Cette dernière se prend aussitôt en cristaux et fond, après une recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, à température constante de 96°. Elle est en baguettes blanches, très solubles dans l'eau et les autres solvants courants sauf l'éther de pétrole. Elle a été analysée après dessiccation dans le vide.

Substance: 4·736 *mgr;* N_2 0·562 *ccm* (20°, 747 *mm*).

$C_{12}H_{16}ON_2$ (204·0): Calculé *N* 13·72%.
Trouvé *N* 13·6%.

L'*hydrochlorure* a été obtenu à l'état pur en recristallisant le précipité formé par acétylation en solution dans l'alcool absolu. Une seule cristallisation a suffi pour l'amener au point de fusion constant de 213—214°. Il a été analysé après dessiccation dans le vide sulfurique.

Substance: 5·395 *mgr;* N_2 0·559 *ccm* (18°, 728 *mm*).

$C_{12}H_{17}ON_2Cl$ (240·44): Calculé *N* 11·65%.
Trouvé *N* 11·65%.

N'-Benzoyl-*N*-phénylpipérazine.

Sa préparation est analogue à celle du dérivé acétylé. Après recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, la base libre fond de 96 à 97°. Son analyse se rapporte à la matière desséchée dans le vide sulfurique:

Substance: 6·725 *mgr;* N_2 0·644 *ccm* (21°, 735 *mm*).

$C_{17}H_{18}ON_2$ (266·0): Calculé *N* 10·52%.
Trouvé *N* 10·76%.

L'*hydrochlorure* fond à 244° après cristallisation dans l'alcool méthylique.

Substance (séchée dans le vide sulfurique):

5·461 *mgr;* N_2 0·466 *ccm* (21°, 731 *mm*).

$C_{17}H_{19}ON_2Cl$ (302·44): Calculé *N* 9·25%.
Trouvé *N* 9·51%.

N'-*p*-Toluène-sulfo-*N*-phénylpipérazine.

La *N*-phénylpipérazine a été agitée pendant quelques heures avec un excès de chlorure *p*-toluènesulfonique et une lessive de soude à 20%. Le produit cristallin a été recristallisé dans l'alcool d'où il se sépare en longues aiguilles fusibles entre 199 et 200° (non corr.). L'analyse a été faite sur un produit séché dans le vide.

Substance: 6·137 *mgr;* N_2 0·496 *ccm* (23°, 736 *mm*).

$C_{17}H_{20}O_2N_2S$ (316·05): Calculé *N* 8·86%.
Trouvé *N* 9·04%.

4'-Nitro-4-pipérazyl-azobenzène.

Une solution de chlorure de *p*-nitrobenzènediazonium préparée de la manière habituelle a été versée dans une solution de 1·62 *gr* d'*N*-phénylpipérazine dans 10 *cc* d'eau et 0·7 *gr* d'acide acétique anhydre, additionnée de 4 *gr* d'acétate de sodium. Le précipité brun rouge a été lavé, puis cristallisé dans l'acide acétique anhydre d'où il se dépose à l'état de diacétate brun rouge. Le point de décomposition est situé vers 250°.

Analyse du corps séché dans le vide au-dessus de potasse caustique:

Substance: 6·765 *mgr;* N_2 0·978 *ccm* (16°, 730 *mm*).

$C_{20}H_{25}O_6N_5$ (431·0): Calculé *N* 16·21%.
Trouvé *N* 16·39%.

La base libre est brune, très peu soluble dans les divers solvants; dans les acides minéraux pas trop étendus elle se dissout avec une couleur rouge cramoisi.

4-Pipérazyl-azobenzène-4'-sulfonate de sodium.

Il a été préparé en copulant le *p*-diazosulfonate de sodium avec une solution de *N*-phényl-pipérazine dans l'acide acétique dilué. Le colorant orangé clair a été recristallisé dans l'alcool dilué. Il forme alors de belles écailles qui se décomposent vers 210°.

Analyse du corps séché à 110° dans le vide:

Substance: 5·908 *mgr;* N_2 0·794 *ccm* (19°, 739 *mm*).

$C_{16}H_{17}O_3N_4SNa$ (368·0): Calculé *N* 15·21%.
Trouvé *N* 15·07%.

Bis-[β-phénylaminoéthyl]-amine.

La base huileuse distillant entre 268 et 276° sous 22 *mm* et obtenue comme produit secondaire dans la préparation de l'*N*-phénylpipérazine, a été transformée par une petite quantité d'acide chlorhydrique en son hydrochlorure. Ce dernier a été purifié par trois cristallisations dans l'alcool. Il formait des écailles faiblement colorées, fusibles à 237° (non corr.) qu'on a soumises à l'analyse après dessiccation à 110° dans le vide. Sa composition était alors celle d'un monohydrochlorure de bis-[β-phényl-aminoéthyl]-amine.

Substance: 102·7 *mgr; AgCl* 51·1 *mgr.*
6·074 *mgr;* N_2 0·770 *ccm* (19°, 737 *mm*).

$C_{16}H_{22}N_3Cl$ (292·44): Calculé *Cl* 12·12%, *N* 14·42%.
Trouvé *Cl* 12·30%, *N* 14·36%.

Laboratoire de la maison
G. J. Dříza Prague-Holešovice
(Tchécoslovaquie).

Bibliographie:

[1]) *J. chem. Soc.* 1929, 30—41.
[2]) *Bull. Soc. chim.* (4) *45*, 1172.
[3]) *Compt. rend.*, 194, 616, et *Bull. Soc. chim. de France* (4) 51, 782—807.
[4]) *Collection 3*, 578.

LA TRIBOLUMINESCENCE DES HALOGÉNURES MERCUREUX

par J. H. KŘEPELKA et D. F. NOVOTNÝ.*)

En raison de leur caractère et de leur durée les phénomènes de scintillation provoqués par action extérieure sur les halogénures mercureux purs et secs ont été rangés parmi les phénomènes de triboluminescence (voir *Collection* V, n°s 9 et 10, 1933). Pour compléter l'étude qualitative de cet intéressant phénomène, qui est en rapport étroit avec le haut degré de pureté de ces sels, nous avons poursuivi nos observations sur des substances ultra-pures et ultra-sèches surtout en vue de déterminer l'influence de la dispersion, des traces d'humidité et d'autres facteurs variables sur la triboluminiscence provoquée.

1. *Influence du degré de division ou de la forme cristalline.* — Le chlorure et le bromure mercuriques sont des poudres amorphes très finement divisées. Aussi leur scintillation est-elle la plus intense de toutes. Lors du broyage en capsule d'agate les phénomènes de scintillation sont en somme très faibles, l'effet du broyage est presque nul. Il est vrai que, sous l'influence de l'humidité, l'intensité subit une légère diminution, mais la dessiccation répétée finit par la ramener à la valeur initiale. Les produits macrocristallins obtenus par sublimation soignée dans une atmosphère inerte présentent une intensité de scintillation essentiellement *plus faible* comparativement aux produits amorphes, le phénomène est toutefois d'une durée assez longue, de sorte qu'il fait l'impression d'une scintillation *continue*, permanente. Pendant le broyage de ces cristaux il ne se produit aucune augmentation de l'intensité. Le phénomène est très faible, même plus faible que lors du broyage des produits obtenus par précipitation. Une augmentation perceptible de la scintillation n'a pu être obtenue qu'avec les produits cristallisés, sublimés, qu'on a broyés mécaniquement d'une manière très parfaite, c'est-à-dire réduits en fine poudre. L'observation a été répétée, d'une part, sur le chlorure mercurique sublimé qui avait été

*) Mémoire présenté à la Česká Akademie věd a umění (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 10 novembre 1932.

primitivement préparé par précipitation, d'autre part, sur le calomel naturel (minéral) qui à l'état cristallisé naturel présente une scintillation très faible mais qui augmente considérablement après broyage soigné.

Quant au chlorure mercurique, l'étude en était moins aisée, parce qu'il est fort difficile d'en obtenir des préparations amorphes. Néanmoins nous avons réussi, par évaporation lente d'une solution chlorhydrique d'oxyde de mercure obtenu par précipitation, à préparer un produit à grain très fin et qui offrait une scintillation plus intense que celle du produit macrocristallin, mais de durée plus courte. De même, le bromure mercurique, cristallisé dans l'eau chaude sous forme de grands feuillets brillants, montre au début, pendant que ses cristaux sont orientés les uns aux autres de manière égale en couches régulières, une scintillation très faible, mais qui s'accroît par le broyage et la destruction des couches. La production d'une scintillation continue lors du mélange des produits cristallisés (en même temps parfaitement secs) peut être aisément expliquée en admettant que les cristaux gros, bien développés, ne peuvent pas adhérer à la baguette d'agitation aussi bien que les particules minuscules du produit amorphe. Pour cette raison la scintillation dure aussi longtemps qu'il ne se forme, par frottement mutuel, de fins fragments qui enveloppent la baguette et empêchent toute scintillation ultérieure.

Des observations qu'on vient de décrire, il ressort que la dispersité globale de la substance constitue un facteur important, exerçant une influence marquée sur la scintillation des sels mercuriques. *L'intensité de la scintillation s'accroît avec le degré de dispersion.*

2. *L'influence de l'humidité est très considérable et décisive.* — Les produits humides, insuffisamment séchés après précipitation, ne présentent aucune „scintillation". Les produits conservés peu de temps (de 24 à 48 heures) au dessiccateur montrent une scintillation moyenne qui devient considérable après 10—15 jours. Au contraire, si un produit bien desséché est abandonné, pendant un temps pas trop long (24 jusqu'à 72 heures), à l'air (protégé seulement contre la souillure mécanique), on n'observe aucune variation de l'intensité. Cette dernière ne diminue qu'après un temps très prolongé et ne disparaît d'ailleurs jamais complètement. La chose est en somme naturelle, car le calomel pur et sec n'est pas pratiquement hygroscopique. Cela est attesté en outre par la circonstance que la fluorescence en lumière ultraviolette n'est pas non plus influencée par l'humidité. En effet, si l'on considère la fluorescence comme un phénomène moléculaire ou un phénomène chimique (photochimique), on ne saurait lors de la suspension dans l'eau (le chlorure

mercurique est pratiquement insoluble et, d'autre part, l'eau n'absorbe presque pas les radiations visibles) parler d'une influence sur la constitution interne du corps insoluble ou sur l'intensité de la radiation incidente qui pourrait déterminer la scintillation ou la fluorescence. Il n'en reste pas moins établi que dans certains cas où l'on peut s'attendre à une influence chimique, la luminescence dépend aussi de l'humidité. Cela ressort du travail d'E. Ewles qui porte, il est vrai, principalement sur des composés solubles.

La scintillation la plus intense a été observée sur les produits séchés à température élevée (vers 110°) pendant 24 heures. A cette température une sublimation visible du chlorure mercurique n'a pas encore lieu, grâce à quoi le produit conserve les propriétés d'un corps amorphe, c'est-à-dire très divisé. Un produit ultra-sec, sublimé dans un courant de gaz carbonique parfaitement desséché et conservé en tube scellé, présente au contact de l'air une „scintillation" continue très considérable, et cela aussi longtemps qu'on l'agite. Toutefois, avec un tel produit on n'obtient jamais le maximum de scintillation, car la grosseur des cristaux la diminue; le broyage mécanique à l'air diminue la siccité dans une telle mesure que non seulement l'intensité de la scintillation ne s'accroît pas, mais qu'elle s'abaisse au contraire.

La *sensibilité* vis-à-vis de l'humidité est extraordinairement grande. On peut l'observer le mieux en étudiant l'action des températures extrêmement basses où il suffit d'une quantité insignifiante de vapeurs d'eau condensées pour faire complètement disparaître la scintillation.

3. *Influence des corps étrangers et des impuretés.* — Les essais faits avec les halogénures de mercure purs ont montré que l'intensité de la scintillation dépend dans une mesure considérable de leur pureté relative. Ce sont notamment les corps organiques dont la présence, même en proportion très faible, déterminent une chute considérable de l'intensité. Un creuset insuffisamment nettoyé ou les poussières provenant de l'atmosphère peuvent éventuellement déterminer une suppression complète de la scintillation. L'exception est faite, comme on le conçoit bien, par le mercure métallique et les produits réactionnels formés dans la décomposition de la substance sous l'action de l'énergie radiante. Les autres composés de mercure se comportent eux aussi de manière indifférente en somme, et la diminution de l'intensité en leur présence n'est pas trop frappante. Il en est autrement pour les composés des éléments étrangers. D'une manière plus approfondie cette connexion a été observée principalement sur les mélanges intimes du chlorure mercureux et du chlorure d'argent. Les deux corps, chimique-

ment très apparentés, de propriétés physiques analogues, ont pu être préparés dans des conditions analogues, ce qui fait que le résultat de leur étude est assez caractéristique. Rappelons de nouveau que le chlorure d'argent pur ne présente pas le phénomène de la scintillation. Le mélange a été préparé en précipitant, à l'obscurité, une solution acidulée (par HNO_3) d'azotate mercureux et d'azotate d'argent (en proportions variables) par une solution de chlorure de potassium, après quoi le précipité a été recueilli dans un creuset de verre, puis séché pendant 24 heures vers 110°. En tout, on a préparé une douzaine de ces produits dont le premier renfermait du chlorure d'argent pur, tandis que chez les autres la proportion de chlorure mercureux allait en augmentant jusqu'à ce que le dernier des précipités (produits no 11)

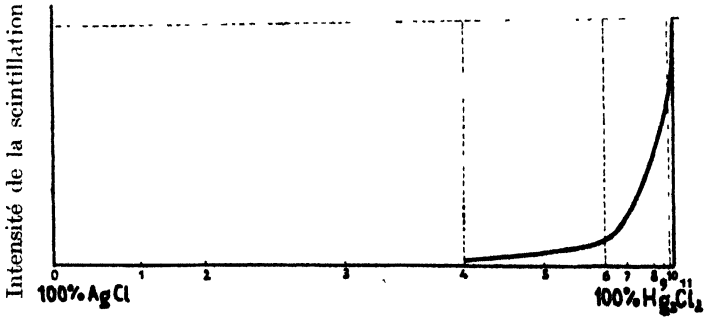


Fig. 2.

ne renfermât plus d'argent du tout (voir le tableau). Pour que les différences d'intensité pussent être aisément comparées, on a préparé, dans tous les cas, simultanément et dans un creuset semblable, un poids de chlorure mercureux égal à celui du mélange. La mesure a été effectuée simultanément sur l'un et l'autre produits.

	Hg_2Cl_2 en *gr*	$AgCl$ en *gr*	% de Hg_2Cl_2	% de $AgCl$
1	0·7552	4·6400	13·92	86·08
2	0·8991	2·7740	24·48	75·52
3	0·8991	1·1110	44·73	55·27
4	0·8991	0·5554	66·38	33·62
5	0·8991	0·2277	79·81	20·19
6	1·7982	0·2222	89·03	10·97
7	1·7982	0·1401	92·77	7·23
8	4·4955	0·1410	96·96	3·04
9	4·4955	0·0705	98·46	1·54
10	4·4955	0·0235	99·47	0·53
11	4·4955	0·0000	100·00	0·00

L'expérience a montré que jusqu'à l'essai 4 (voir la représentation graphique) la scintillation n'a pas apparue. Ce n'est qu'au delà d'une teneur en chlorure mercureux supérieure à 50% (essai no 4) qu'il a été possible d'observer une scintillation, il est vrai extrêmement faible et perceptible seulement après une parfaite accommodation de l'œil dans l'obscurité. Une scintillation nette et durable n'a pu être observée qu'à partir de l'essai no 6, où le mélange renfermait déjà 89·03% de chlorure mercureux. Dès maintenant l'intensité augmente continuellement. Toutefois, la valeur normale, c'est-à-dire celle du chlorure mercureux pur pris comme terme de comparaison n'a pu être atteinte, même pas avec le produit no 10 où la teneur en chlorure d'argent avait été rabaissée à 0·53%. Il est intéressant à remarquer que cette grande sensibilité vis-à-vis du chlorure d'argent apparaît seulement dans le cas où le mélange est absolument homogène, c'est-à-dire où il a été préparé par précipitation d'un mélange des deux azotates. Pour les mélanges mécaniques, obtenus par simple mélange des chlorures tout faits, la sensibilité est peu considérable, au contraire, ainsi qu'on l'expliquera plus bas, la scintillation est bien nette même pour des teneurs en mercure assez faibles.

D'autres essais concernaient la présence des composés de quelques métaux lourds, dont les traces influent essentiellement sur la phosphorescence des terres dites alcalines.

Au calomel pur on ajoutait ainsi du chlorure de baryum ($BaCl_2 . 2H_2O$, environ 0·5%), de l'azotate de manganèse ($Mn(NO_3)_2 . 6\,H_2O$) et du bioxyde de manganèse (MnO_2). L'expérience a montré que ces corps n'ont pas d'action analogue sur le phénomène de scintillation, et que, au contraire, ils en rabaissent dans une faible mesure l'intensité, de même que cela a lieu avec d'autres impuretés.

Il ressort des essais cités que *la présence de corps étrangers*, qu'ils soient chimiquement apparentés ou non, *a pour effet de rabaisser la scintillation des halogénures mercureux purs.*

4. *Influence de la température.* — Parmi tous les facteurs faisant varier l'intensité de la scintillation, la température est celui qui se manifeste avec le plus d'évidence. Ce fait suffit à lui-même pour prouver qu'on est en présence d'un phénomène de triboluminescence et non pas d'électroluminescence, car, si l'on juge par analogie, on ne connaît pas de phénomènes d'électroluminescence qui soient si sensibles à la température, tandis que, au contraire, on sait fort bien que tous les phénomènes de triboluminescence et de cristalloluminescence varient essentiellement avec la température.

Nos mesures comprenaient des limites de température assez larges, allant de — 195° à + 200°; les températures plus basses encore n'ont pas été étudiées en raison des grosses difficultés expérimentales; d'autre part, les mesures aux températures supérieures seraient dénuées de sens, parce que les corps pris en considération possèdent tous une tension de vapeur si considérable qu'ils se subliment rapidement. Le dispositif employé pour les températures comprises entre 0° et + 30° se trouve représenté dans la figure 3.

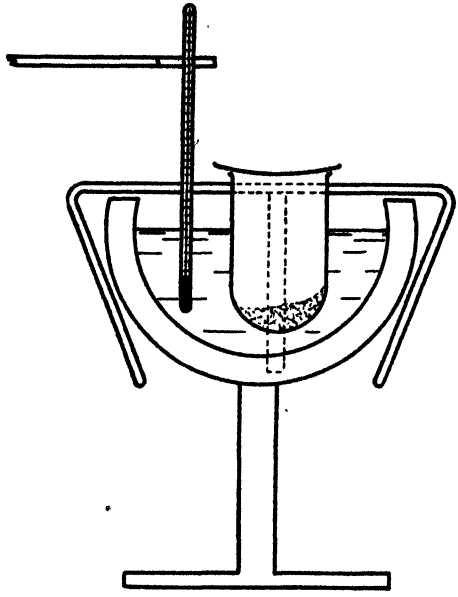


Fig. 3.

Le produit examiné, pur et desséché au préalable, a été introduit dans un creuset de verre à parois lisses et à rebords larges et suspendu dans un triangle de verre reposant sur les bords d'un vase Dewar argenté en forme d'une coupe peu profonde. Le vase était rempli d'un mélange réfrigérant approprié. Immédiatement avant l'expérience, la substance à examiner a été séchée pendant 24 heures de 108 à 110°. Pour éviter toute différence de température entre le bain et la substance, les mesures n'ont été commencées que 15 minutes après la mise en contact du creuset avec le bain.

Aux températures plus élevées, nous nous servions des deux appareils représentés dans les figures 4 et 5. Le premier était muni d'un bain d'huile, le second, d'un bain de mercure. Ce dernier a été

utilisé principalement pour déterminer la température d'extinction. Le vase de verre extérieur (*a* dans la figure 4), placé sur une toile métallique, était rempli d'huile de colza. Au moyen d'un anneau (*e*) on y avait suspendu un vase de verre brun (*b*) au fond duquel on a fixé, au moyen d'un petit support (*č*), le creuset de verre (*t*) renfermant la substance étudiée. Les petits anneaux (*k*) et (*č*) empêchaient le mouvement du creuset pendant l'agitation de la substance. Le vase

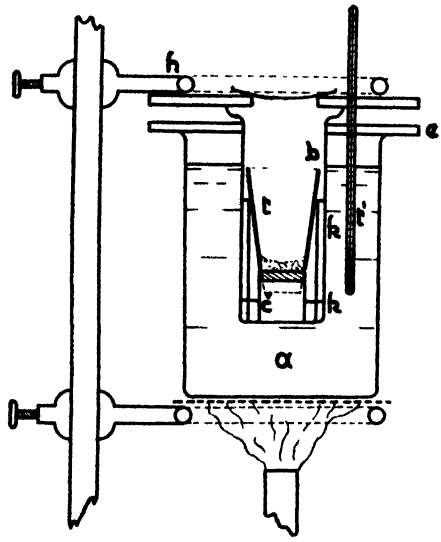


Fig. 4.

(*b*) était fermé, sauf une petite ouverture au-dessus du creuset, par une lamelle et serré au moyen d'un anneau métallique (*h*); dans le bain d'huile était suspendu un thermomètre (*t'*).

L'appareil à mercure (fig. 5) consistait en un creuset de fer (*ž*) rempli de mercure; un anneau (*h*) y maintenait un récipient en verre (*g*) et un thermomètre (*t*). La substance étudiée se trouvait au fond de ce vase de verre.

En ce qui concerne la température de l'air liquide, elle n'a pas été mesurée; aux températures basses, allant jusqu'à — 80°, elle a été déterminée à l'aide d'un thermomètre à toluène, et à partir d'ici jusqu'à + 240° au moyen d'un thermomètre à mercure. La détermination exacte de la température de naissance de la scintillation a été opérée à l'aide d'un thermomètre à division très fine et comparé avec un thermomètre normal à hydrogène.

Dans le domaine des basses températures les essais suivants ont été faits: — 195° (bain d'air liquide pur), — 185° (même bain), de — 72 à — 75° (CO_2 solide + éther éthylique), — 69° (CO_2 solide), — 18° (glace + chlorure de calcium), — 12° (même bain), — 8° (glace + chlorure d'ammonium), — 4° (huile de colza refroidie), 0° (glace, huile de colza refroidie).

Dans toutes ces expériences, plusieurs fois répétées, le chlorure mercureux *n'a jamais donné de scintillation.* Dans des cas extrêmement

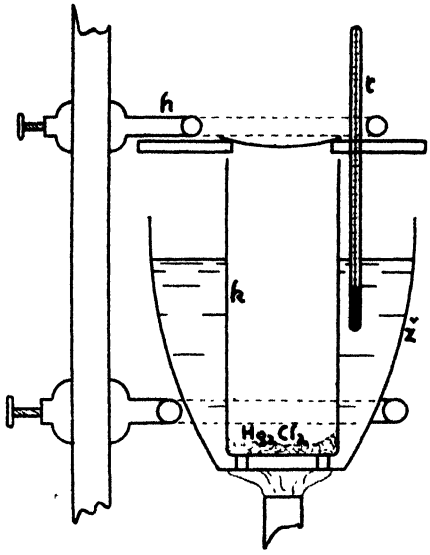


Fig. 5.

rares, le rebord du creuset saillissant du bain, donc insuffisamment refroidi, émettait une faible radiation.

Pour plus de sûreté la scintillation a été observée aussi à la température ordinaire.

L'intensité initiale réapparut toujours après réchauffement.

Une autre série d'essais portent sur le domaine de températures allant de 0° à + 30°. Afin de pouvoir poursuivre d'une manière approfondie le comportement des divers corps, chacun d'eux a été étudié séparément. Voici comment nous procédions: Le bain d'huile et le vase ont été refroidis lentement, dans une glacière, jusqu'à — 4°, puis on a introduit le creuset, après quoi on a effectué les mesures à des intervalles courts (de 15 à 20 minutes) pendant lesquels la température s'élevait de 1 jusqu'à 2 degrés. Lors des essais préalables faits avec

le chlorure mercureux on a constaté que la scintillation apparaît *brusquement* entre + 10 et + 13°, et que son intensité est, il est vrai, faible au début, mais que déjà vers 16° ou 18° elle atteint la valeur normale qui ne varie plus essentiellement même si la température continue à monter.

Pour cette raison, dans les essais préalables ayant pour but de limiter au minimum le domaine de température auquel la scintillation fait son apparition, la mesure exacte de la température a été faite de la manière suivante: Le bain a été amené à une température de 8 jusqu'à 10° inférieure, puis on a agité avec une baguette, dans l'obscurité complète, jusqu'à ce que la première scintillation apparût trois fois de suite, après quoi on a procédé à la lecture de la température. Cette mesure a été effectuée, séparément et trois fois de suite, pour chaque substance. Chez le chlorure mercureux l'observation a été faite pour les températures suivantes: — 0·6, + 2·0, + 2·6, + 3·1, + 4·0, + 5·8, + 6·4, + 6·5, + 8·1, + 8·2 + 10·0, + 10·3, + 10·5, + 10·6, + 10·7, + 10·8, + 11·2, + 12·0, + 12·8, + 13·2, + 14·3, + 14·5, + 14·6, + 15·5, + 16·6, + 17·5, + 17·6, + 17·8, + 17·9, + 18·2, + 18·3° C.

En continuant sans interruption la mesure exacte des températures à partir de + 2° les valeurs suivantes ont été trouvées: + 10·7°, + 10·6, + 10·7°.

D'une façon analogue, les mesures suivantes ont été faites avec le bromure mercureux: — 0·7, + 9·0, + 9·3, + 11·2, + 11·3, + 11·5, + 11·9, + 12·2, + 12·6, + 12·8, + 13·4, + 13·8, + 14·9, + 15·5, + 16·0, + 17·2, + 17·8, + 18·2° C.

La mesure exacte a conduit aux valeurs que voici: + 12·8°, + 12·8°, + 12·8°.

On a procédé de même pour l'iodure mercureux. La première observation a été faite à partir de — 1·5°. La scintillation apparaît ici vers + 18° (les valeurs mesurées varient entre + 17·7° et 19·0°). La précision est moindre en ce cas-là, car même à la température normale (20—21°) la scintillation n'est que faible en somme.

Chez le chlorure mercurique, les mesures faites: + 3·0, + 8·2, + 10·9, + 11·5, + 11·6, + 11·8, + 12·5, + 12·9, + 13·0, + 13·8, + 14·3, + 14·4, + 15·2° C, ont donné des valeurs exactes suivantes: + 11·6, + 11·8, + 11·5° C.

Le bromure mercurique pur a commencé à émettre des radiations à + 4·4°; il a été observé aux températures suivantes: — 0·4, + 1·5, + 3·1, + 4·4, + 8·3, + 11·2, + 12·2, + 13·9° C.

Les valeurs observées dans ces essais montrent que lors du refroidissement à l'air d'humidité normale les halogénures du mercure monovalent et ceux du mercure bivalent souillés d'halogénures mercureux ne présentent la triboluminescence qu'au-dessus d'une température de naissance déterminée, caractéristique de chaque substance.

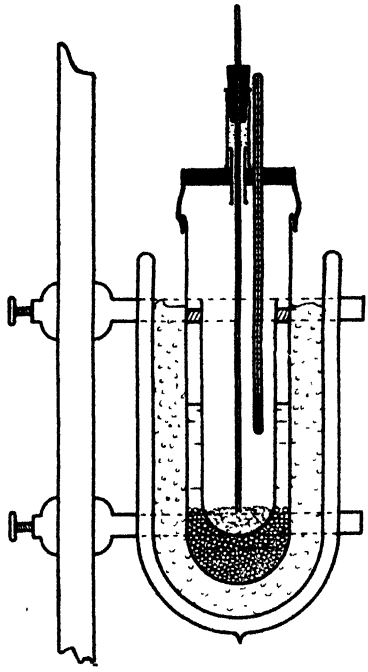


Fig. 6.

En même temps, on a constaté que les produits sont très sensibles à l'humidité (voir plus haut). Cela permet d'expliquer pourquoi les températures atteintes ne sont pas les mêmes pour toutes les substances.

Sans doute la tension de vapeur ne diminue pas dans la même mesure pour toutes, de sorte que la proportion d'eau empruntée à l'atmosphère ambiante n'est pas la même. On peut d'ailleurs admettre que l'inégalité des chaleurs spécifiques et de la conductivité thermique entrent, elles aussi, en ligne de compte. La vitesse de refroidissement, ainsi qu'il a pu être constaté, n'exerce aucune influence essentielle, de sorte que l'hypothèse qu'il s'agit ici d'un passage à un autre état allotropique, serait dénuée de sens.

Ces résultats nous ont naturellement incité à une étude ultérieure de l'influence exercée par la chaleur en milieu parfaitement sec. Ici

les choses seront essentiellement différentes, comme l'a montré d'abord une expérience faite avec les corps amenés *au dessiccateur*, lentement jusqu'à — 4°. Ces corps présentaient le phénomène de scintillation, à un degré considérable, peu de temps après la sortie du bain réfrigérant même aux températures au-dessous de 0°, donc fort différentes de celles où naît la scintillation. Ces nouvelles mesures ont été faites dans un dispositif spécial permettant d'exciter la substance étudiée en milieu parfaitement sec. L'appareil (voir la figure 6) se composait d'un tube à essai large et à parois épaisses, partiellement rempli de billes de verre et, jusqu'à la moitié, d'acide sulfurique dans lequel plongeait un tube à essai plus petit fixé au moyen d'un anneau. Le vase extérieur était fermé à l'aide d'un tube de caoutchouc et d'un bouchon. Par ce dernier passait un thermomètre à mercure et un tube de verre prolongé en un tube de caoutchouc terminé par un bouchon de caoutchouc.

A travers ce dernier, une baguette d'agitation descendait jusqu'au fond du récipient intérieur où se trouvait la substance étudiée. L'appareil plongeait dans un vase de Dewar profond, muni d'un mélange réfrigérant.

Les résultats obtenus en emplyant ce dispositif ne sont toutefois pas assez convaincants pour qu'on puisse en déduire la variation de l'intensité de scintillation, en milieu parfaitement sec, au-dessous de zéro. La difficulté consistait principalement en ce qu'il était impossible de débarrasser, après chaque agitation, la baguette des particules qui y adhéraient. L'eau hygroscopique, elle aussi, entrait certainement, en jeu. Tout ce qu'on a pu établir avec certitude, c'est qu'au-dessous de — 4° la scintillation se produit encore, et il est vraisemblable qu'on pourrait la constater même à des température inférieures.

Enfin, nous avons effectué des mesures relatives à l'influence des températures *élevées* sur la scintillation des halogénures de mercure. Voici la série de températures mesurées, pour le chlorure mercureux, successivement au moyen d'un appareil à huile et d'un appareil à mercure: + 21, + 22, + 26, + 80, + 92, + 100, + 121, + 138 jusqu'à 140, + 145, + 155, + 175 jusqu'à 180, + 200 jusqu'à 205, + 220, + 240, + 280, + 300° C.

Les mesures ont été faites de manière à établir l'intensité de scintillation d'abord à la température ordinaire, après quoi on chauffait le bain lentement (pour que les températures aient le temps de s'égaliser parfaitement) jusqu'à ce qu'on fût arrivé au point choisi pour la mesure. Étant donné que les mesures étaient opérées à l'obscurité et

après 7 minutes d'accommodation de l'œil, on établissait toujours d'avance quelle est la baisse de température lors de l'interruption du chauffage, et on opérait un contrôle supplémentaire par une lecture au thermomètre à la lumière ordinaire. Pour les températures très élevées on réduisait la durée d'accommodation à 5 minutes.

Les divers domaines de température ont d'abord été observés à part. Après des essais plusieurs fois répétés on a établi que dans les limites allant de + 20° à 100° *l'intensité de la radiation observée ne subit aucune variation essentielle, c'est-à-dire qu'elle ne diminue certainement pas; elle augmente plutôt, quoique faiblement. Mais à partir d'ici l'intensité s'abaisse successivement, lentement au début, rapidement plus tard, de sorte qu'au-dessus de 200° elle finit par disparaître.* La température

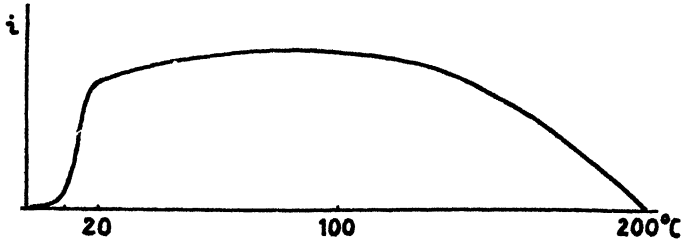


Fig. 7.

de disparition a été déterminée alors de la façon suivante: La substance a été portée jusqu'à 300°, après quoi elle a été observée, à l'obscurité, jusqu'à apparition de la première scintillation. Voici les valeurs trouvées pour le chlorure mercureux: + 205°, + 200°, + 200°, + 185°. Lorsque la température devenait normale, l'intensité initiale réapparaissait.

On a opéré de la même manière pour le bromure mercureux, le chlorure et le bromure mercuriques, l'iodure mercureux. Voici pour le bromure mercureux les températures limites de scintillation: + 142°, + 190, + 205°. Dans ces essais, le réchauffage préalable avait été poussé jusqu'à + 300°. Des essais faits avec le sublimé corrosif ont donné les chiffres suivants: + 190°, + 203°, + 200°, ceux relatifs au bromure mercurique étaient: + 200°, + 190°. Avec l'iodure mercureux (forme jaune) on n'a pu obtenir de résultats exacts parce qu'il a été impossible de préparer une quantité un peu importante de substance pure et sèche présentant une scintillation suffisamment intense déjà à la température normale. La plupart des produits renferment une faible proportion de forme verte dont la présence rabaisse la „scintillation" dans une mesure considérable.

Les températures limites de scintillation sont donc *égales* pour toutes les substances étudiées et varient autour de $+ 200^0$.

Si l'on résume les observations relatives à l'action de la température (pour autant que les mesures aient été faites à l'air), on voit (fig. 7) ce qui suit: au-dessous de la température dite de naissance la scintillation n'est pas perceptible du tout, à son voisinage elle apparaît soudainement et quelques degrés après elle atteint sa valeur normale qui s'élève d'une manière à peine perceptible jusqu'à 100^0; à partir d'ici elle descend un peu plus rapidement jusqu'à ce qu'elle arrive à la température limite au delà de laquelle elle cesse d'exister.

5. *Influence de l'éclairage.* — Le produit étudié primitivement avait été conservé à l'obscurité. Par une courte exposition (ne dépassant pas 3 heures) à la lumière d'une lampe à incandescence l'intensité de la luminescence ne subit aucune variation. De même un produit qui avait été exposé, au dessiccateur, aux rayons solaires et avait été bruni par eux d'une manière notable, ne présentait pas la moindre „scintillation". L'insolation ou les produits formés par cette réduction photochimique sont donc sans action. Les rayons ultraviolets, à faible longueur d'ondes, ni les radiations gamma n'ont pas révélé d'action non plus.

6. *Importance de la pression.* — On peut dire d'une façon générale que l'intensité de scintillation augmente avec la pression exercée sur la baguette avec laquelle on opère l'agitation. Toutefois, il est fort difficile d'établir sa limite inférieure, car plusieurs facteurs entrent en ligne de compte. C'est ainsi qu'un chlorure mercureux emprisonné en tube scellé et agité au moyen de billes de verre de 4 *mm* de diamètre, ne produit pas de scintillation, pas même alors que les secousses imprimées au tube sont assez violentes. La pression spécifique nécessaire pour produire le phénomène doit toutefois être assez considérable. Cela ressort par exemple du fait qu'avec des baguettes grosses ou mal scellées l'intensité obtenue est inférieure à celle qu'on observe pour les baguettes minces à bout parfaitement arrondi. Le chlorure mercureux ne présente pas de scintillation quand on le frotte entre des plaques de verre; si, par contre, il est frotté par l'arête ou même par le coin d'une telle plaque, la scintillation apparaît normale. Dans des essais plus exacts on a mesuré les hauteurs de chute minimum de billes de verre suffisant pour provoquer la scintillation des substances frappées par elles. La première scintillation apparaît, si le poids moyen de la bille est de 0·32 *gr*, pour une hauteur de chute de 50 *mm*. Des billes plus légères restent sans effet.

7. *L'influence du vide et de l'atmosphère* est presque insensible. Dans le vide d'un dessiccateur contenant des résidus d'air ou d'un autre gaz inerte (azote ou gaz carbonique) la substance se comporte comme à l'air, abstraction faite bien entendu de l'influence de l'humidité.

8. Déjà lors des essais faits pour établir les rapports entre la triboluminescence et la fluorescence des halogénures mercureux nous avons constaté la grande sensibilité de leur mise en évidence. Il s'agissait là uniquement de mélanges avec les sels correspondants mercuriques, où les rapports pondéraux ne se font valoir qu'à une proportion extrêmement faible de sel mercureux. Quant aux mélanges avec d'autres corps, ils présentent toujours une scintillation plus faible qui devient nulle si le corps étranger s'y trouve en excès. Il n'en est pas de même dans les cas où le calomel se trouve au contact de corps solides secs avec lesquels il ne forme pas un mélange intime. Ici la scintillation apparaît même alors qu'il ne s'agit que de traces de calomel. Très instructive est l'observation des phénomènes qui ont lieu lorsqu'on frotte des baguettes très légèrement saupoudrées de calomel contre d'autres corps propres, comme par exemple contre une arête de bois, la parois propre d'un vase de verre, etc. Si la baguette est tout à fait propre, le phénomène n'apparaît pas, autrement il est régulier.

Des phénomènes analogues se laissent observer lorsqu'on nettoie des baguettes propres au moyen d'un linge légèrement saupoudré de calomel. Il est évident que des quantités tout à fait insignifiantes de calomel ou de bromure mercurique, *à l'état pur bien entendu*, suffisent pour provoquer la scintillation. Dans les mélanges intimes il ne doit pas en être ainsi, parce que la possibilité de frottement mutuel des molécules d'halogénure mercureux n'est certainement pas grande.

En résumant les résultats de nos essais, plutôt qualitatifs par leur caractère, on voit que la triboluminescence des halogénures mercuriques, quoique cela soit la première fois qu'elle ait été observée chez les éléments appartenant au deuxième groupe du système périodique, ne constitue cependant pas un phénomène exceptionnel. Des essais d'information faits sur les éléments du sous-groupe plus électronégatif *(Zn, Cd, Hg)* laissent prévoir des régularités et phénomènes analogues même en dehors du mercure, mais là les choses seront certainement bien plus complexes.

Il y a cependant un fait qui reste inexpliqué jusqu'à présent: c'est qu'il n'a pas été possible de trouver aucun facteur, interne ou externe, ni aucune substance qui joueraient le rôle d'un *activeur positif*. Les influences constatées par nous sont toutes de nature négative, c'est-

à-dire elles rabaissent l'intensité de la scintillation sans en changer sa composition spectrale.

Résumé.

Lors de l'étude de corps ultra-purs et ultra-secs on a observé que les halogénures mercuriques (préparés par synthèse) présentent le phénomène de la scintillation.

Les caractères de cette scintillation la font ranger parmi les phénomènes de triboluminescence produits par le frottement mutuel des molécules.

Cette radiation inconnue jusqu'à présent est spécifique des halogénures du mercure monovalent (chlorure, bromure, iodure mercureux). Les composés complexes du mercure ne l'offrent pas. Quand elle apparaît chez les autres composés de mercure monovalent ou bivalent, elle doit être ramenée à la présence, en proportion plus ou moins grande, d'halogénures mercureux comme impuretés.

Il suffit de traces insignifiantes d'un halogénure mercureux pour provoquer dans un halogénure mercurique une scintillation nette, aisément perceptible à l'obscurité. La sensibilité de ce phénomène est beaucoup plus grande que celle de la fluorescence des sels mercureux en lumière ultraviolette.

L'intensité de scintillation dépend du degré de dispersité, du degré de siccité, de la présence ou non de corps étrangers et de la température. Elle augmente avec le degré de dispersité. La sensibilité vis-à-vis de l'humidité est extrême et apparaît surtout aux températures basses.

La faculté des halogénures mercureux purs d'émettre des scintillations est considérablement rabaissée par la présence de corps étrangers qu'ils soient chimiquement apparentés ou non.

La scintillation a lieu dans un intervalle de température assez large, dont la limite inférieure est déterminée par la température de „naissance". Cette température varie avec les divers halogénures mercureux, elle en est caractéristique. Entre 20 et 100° l'intensité ne varie pas essentiellement, au-dessus de 100° elle diminue lentement jusqu'à la température de disparition, située vers 200°.

Institut de Chimie minérale et légale
à l'Université Charles Prague
(Tchécoslovaquie).

HYDRATION OF IONS $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ AND $Ba^{\cdot\cdot}$ IN NORMAL SOLUTIONS

by J. BABOROVSKÝ and O. VIKTORIN.

In continuing the work on hydration of ions by Baborovský's[1]) method we measured normal solutions of magnesium, calcium and strontium chloride.

In these measurements conditions usual in this method were maintained. With magnesium and calcium chloride Kahlbaum's preparations p. a. recrystallized from redistilled water in sealed vessels were used. The large crystals obtained were freed from the mother liquor by centrifuging. Strontium chloride was purified substantially by Richards'[2]) method. To its aqueous solution ammonia and some ammonium carbonate were added. Strontium sulphate precipitated from the filtrate by an excess of sulphuric acid was washed first with dilute sulphuric acid and then with distilled water until the washing water was neutral towards methyl orange. To the sulphate solid ammonium carbonate was added in a porcelain dish and by digestion on a water bath it was converted to about one half into carbonate. This was then decomposed with hydrochloric acid. The solution of strontium chloride was freed by evaporation from the greater part of hydrochloric acid. To the residue dissolved in water ammonia and some ammonium carbonate was added. The strontium carbonate obtained from the dilute filtrate by adding to it an excess of ammonium carbonate was washed with water so long, until no chloride ion could be detected in the washing fluid. The washed carbonate was converted into strontium nitrate, into the solution of which first gaseous ammonia and then carbon dioxide was passed. The pure carbonate thus obtained was, after thorough washing, dried on a water bath and then ignited carefully. The mixture of carbonate and oxide was then dissolved in hydrochloric acid, and the chloride obtained after evaporation was recrystallized three times.

The experiments were made in the bipartite apparatus described in earlier communications. The exactly normal solutions were electro-

lyzed by a current of 10 milliamperes for about two hours, and the amount of electricity which passed through was measured by two silver coulometers. On an average about 0·0008 F passed through the electrolyzed solution in our experiments. As kathode a silver wire covered electrolytically with a layer of silver chloride was used. The decrease in weight of the kathode was on the whole (by a few tenth of a *mgr*) lower and the increase in weight of the anode somewhat higher than the indication of the coulometer. The solutions were analyzed gravimetrically, the stock solution before each experiment, the solutions after electrolysis in two parallel analyses. All analyses giving the number of grams of chloride in 100 grams of the solution agreed mutually well, their arithmetic mean being taken for calculation, which was performed as in our earlier work. From the known weight and composition of the solution before and after the experiment and from the amount of electricity passed through the quantity of electrolyte transferred by 1 F is calculated. If this is expressed in gram-equivalents, the true transport number of the cation is obtained. Similarly the amount of water transported electrolytically by 1 F is expressed in moles of H_2O. The results are summarized in Tables I—III: in the column designated "kathode", if the membrane was sealed to the kathode part of the bipartite apparatus and the kathode solution analyzed, but in the column designated "anode", if the membrane and the analyzed solution were in the anode part. Table I gives the values found for the normal solution of magnesium chloride, Table II those for calcium, and Table III those for strontium chloride. Table IV contains a complete survey of the measured data, the measurements on barium chloride being taken from an earlier communication.[3]) $(1-N)$ is the true transport number of the cation and Ξ the number of moles of H_2O transferred by 1 F to the kathode without any correction for the presence of the parchment membrane.

It is seen from the tables that also in the solutions under investigation discrepancies occur to a certain degree between the kathode and the anode experiments, which were explained by J. Baborovský.[4])

From the complete survey it is apparent that in all measured chlorides in their normal solutions water is electrolytically transported to the anode. It is evident further that Hittorff's transport numbers[5]) (see also below) are considerably different from the true transport numbers found by Baborovský's method. This difference could be explained by the high hydration of the chlorides under consideration.

Table I.

$n/1$ $MgCl_2$.

Experiment		Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode
Coulometer reading in *grs*		$0{\cdot}0855_5$	$0{\cdot}0832_3$	$0{\cdot}0868_6$	$0{\cdot}0891_3$	$0{\cdot}0925_5$	$0{\cdot}0845_8$
Increase at the anode in *grs*		$0{\cdot}0278_0$	$0{\cdot}0272_0$	$0{\cdot}0268_5$	$0{\cdot}0312_1$	$0{\cdot}0294_8$	$0{\cdot}0283_5$
Decrease at the kathode in *grs*		$0{\cdot}0282_2$	$0{\cdot}0274_8$	$0{\cdot}0283_7$	$0{\cdot}0300_4$	$0{\cdot}0316_8$	$0{\cdot}0279_3$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	$25{\cdot}8708_8$	$25{\cdot}8789_1$	$25{\cdot}8771_1$	$25{\cdot}9105_4$	$25{\cdot}8733_6$	$25{\cdot}8878_3$
	after the experiment	$25{\cdot}8768_7$	$25{\cdot}8742_3$	$25{\cdot}8810_8$	$25{\cdot}9057_0$	$25{\cdot}8780_3$	$25{\cdot}8809_0$
Concentration of the solution, *grs* of $MgCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	1·1902	1·1906	1·1905	1·1920	1·1903	1·1910
	anode	—	1·1800	—	1·1816	—	1·1812
	kathode	1·1996	—	1·2001	—	1·2010	—
Weight of $MgCl_2$ transported by 1 F		11·821	13·735	11·933	12·576	12·491	12·340
Weight of H_2O transported by 1 F		4·2673	7·6686	7·0787	6·7175	7·0963	3·5601
$1 - N$		0·248	0·288	0·252	0·264	0·262	0·260
Ξ		— 0·237	0·426	— 0·392	0·373	— 0·391	0·198
Temperature in ° C		18·2	18·1	20·2	20·3	20·9	20·9

Table II.

$n/1\ CaCl_2$.

Experiment		Anode	Kathode	Anode	Kathode
Coulometer reading in *grs*		$0{\cdot}0905_6$	$0{\cdot}0866_2$	$0{\cdot}0832_2$	$0{\cdot}0860_0$
Increase at the anode in *grs*		$0{\cdot}0297_5$	$0{\cdot}0284_7$	$0{\cdot}0254_7$	$0{\cdot}0284_5$
Decrease at the kathode in *grs*		$0{\cdot}0305_9$	$0{\cdot}0289_0$	$0{\cdot}0274_6$	$0{\cdot}0285_5$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	$26{\cdot}9437_8$	$26{\cdot}8983_5$	$26{\cdot}8299_5$	$25{\cdot}9899_9$
	after the experiment	$26{\cdot}9361_6$	$26{\cdot}9076_1$	$26{\cdot}8225_1$	$25{\cdot}9989_3$
Concentration of the solution, *grs* of $CaCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	1·4632	1·4608	1·4571	1·4114
	anode	1·4497	—	1·4441	—
	kathode	—	1·4745	—	1·4245
Weight of $CaCl_2$ transported by 1 F		16·137	17·124	16·862	16·332
Weight of H_2O transported by 1 F		7·0594	5·5908	7·2058	5·1171
$1 - N$		0·291	0·309	0·304	0·294
Ξ		0·392	— 0·310	0·400	— 0·284
Temperature in °C		17·0	19·0	17·6	18·8

Table III.

n 1 $SrCl_2$.

Experiment		Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode
Coulometer reading in *grs*		$0{\cdot}0848_4$	$0{\cdot}0854_1$	$0{\cdot}0853_7$	$0{\cdot}0850_3$	$0{\cdot}0812_4$	$0{\cdot}0862_8$
Increase at the anode in *grs*		$0{\cdot}0271_6$	$0{\cdot}0276_3$	$0{\cdot}0281_4$	$0{\cdot}0274_5$	$0{\cdot}0276_6$	$0{\cdot}0284_0$
Decrease at the kathode in *grs*		$0{\cdot}0296_1$	$0{\cdot}0285_7$	$0{\cdot}0293_5$	$0{\cdot}0295_3$	$0{\cdot}0275_5$	$0{\cdot}0332_2$
Weight of the electrode solution in *grs*	before the experiment	$25{\cdot}3370_6$	$26{\cdot}6099_8$	$26{\cdot}6177_7$	$25{\cdot}3410_6$	$25{\cdot}3020_2$	$26{\cdot}6171_5$
	after the experiment	$25{\cdot}3446_9$	$26{\cdot}6009_6$	$26{\cdot}6257_0$	$25{\cdot}3316_0$	$25{\cdot}3102_2$	$26{\cdot}6086_9$
Concentration of the solution, *grs* of $SrCl_2$ in 100 *grs* of the solution	original	1·8881	1·9830	1·9836	1·8884	1·8855	1·9835
	anode	—	1·9661	—	1·8711	—	1·9667
	kathode	1·9055	—	2·0022	—	1·9027	—
Weight of $SrCl_2$ transported by 1 F		22·046	21·285	23·531	21·943	22·892	20·985
Weight of H_2O transported by 1 F		12·344	9·8925	13·510	9·9405	12·002	10·407
$1 - N$		0·278	0·269	0·297	0·277	0·289	0·265
Ξ		— 0·685	0·549	— 0·750	0·552	— 0·666	0·578
Temperature in ° C		21·5	22·0	22·5	22·6	23·5	22·5

Table IV.

A complete survey of data.

Solution	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
$1 - N$ (mean)	0·262	0·299	0·279	0·289
Ξ (mean)	— 0·336	— 0·346	— 0·630	— 1·25

Substituting in the known equation

$$\Xi = (1 - N)\, x - N\, y \qquad (1)$$

the found values for the water transport, Ξ, and the true transport numbers of cation, $(1-N)$, and anion, N, and assuming, that the hydration of chloride ions in normal solutions of alkali chlorides is the same as in solutions of chlorides of alkaline-earth metals ($y_{Cl'} = 4$ mol. H_2O),[6]) we obtain for magnesium chloride the equation

$$-0{\cdot}336 = 0{\cdot}262\, x_{\frac{Mg^{\cdot\cdot}}{2}} - 0{\cdot}738 \times 4,$$

for calcium chloride

$$-0{\cdot}346 = 0{\cdot}299\, x_{\frac{Ca}{2}} - 0{\cdot}701 \times 4,$$

for strontium chloride

$$-0{\cdot}630 = 0{\cdot}279\, x_{\frac{Sr^{\cdot\cdot}}{2}} - 0{\cdot}721 \times 4,$$

and finally for barium chloride

$$-1{\cdot}25 = 0{\cdot}289\, x_{\frac{Ba^{\cdot\cdot}}{2}} - 0{\cdot}711 \times 4.$$

From these equations we get values for $x_{\frac{M^{\cdot\cdot}}{2}}$ giving the number of moles of H_2O associated with 1 gram-equivalent of the ion in question. Recalculating these values for two gram-equivalents, i. e. for the whole ion, we obtain for the hydrations of the ions considered:

ion	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
mol. H_2O	20	17—16	16	11.

The hydration thus decreases with increasing atomic weight in a similar manner as with alkali chlorides.[7])

We quote for comparison values found by H. Remy[8]) for the same ions:

$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
14·1	12·1	7·8	4·5,

which are throughout lower than ours. This discrepancy has several causes. Comparing Remy's values for the number of moles of H_2O transferred by 1 F to the kathode with ours,

$n/1$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
Ξ Remy	— 0·08	— 0·20	— 0·96	— 1·22
Ξ B. and V.	— 0·336	— 0·346	— 0·630	— 1·25,

we see that with barium chloride the agreement is good, but that the values of Ξ are the more discordant the nearer we come to magnesium chloride.

Remy uses for calculation of the true transport numbers Washburn's[9]) equation

$$n_{\text{true}} = n_{\text{Hit.}} - \Xi \frac{n_s}{n_w},$$

where n_{true} is the true transport number of the anion, $n_{\text{Hit.}}$ Hittorff's transport number, Ξ the number of moles of H_2O transported by 1 F, n_s the number of equivalents of electrolyte, and n_w the number of moles of water in the solution. As is seen from the survey given below, the values of the true transport numbers calculated from Washburn's equation are very little different from Hittorff's transport numbers: in barium and strontium chloride by two units of the second decimal place (0·022 and 0·018 resp.), and in calcium and magnesium chloride even by a few units of the third decimal place (0·004 and 0·001 resp.), whereas the true transport numbers obtained by Baborovský's method are considerably different from Hittorff's transport numbers.

$1 - N$

Electrolyte $n/1$	Hittorff's transp. numb.	Transp. numb. calculated from Washburn's equation	True transp. numb. obtained by Baborovský's method
$MgCl_2$	0·291	0·290	0·262
$CaCl_2$	0·314	0·310	0·299
$SrCl_2$	0·314	0·296	0·279
$BaCl_2$	0·360	0·338	0·289

Finally the disaccord between Remy's and our values is caused by the circumstance that Remy assigns to the chloride ion a hydration of 3 mol. of H_2O, but we 4 mol. of H_2O, which difference must show itself also in calculation according to equation (1).

W. Manchot, M. Jahrstorfer and H. Zepter[10]) determined the hydration of ions from the solubility of nitrous oxide and acetylene in pure water and in aqueous solutions of salts. They obtained the following values for molar solutions (1 mole in 1000 *grs* of water):

	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
moles of H_2O	13·0	14·6	16·8.

Their values cannot be compared directly with ours, because our numbers are valid for normal solutions. It is seen that the hydration of the ions under consideration increases in reversed order as that found by the methods of Remy and Baborovský.

H. Ulich[11]) calculated the hydration of ions from the decrease of molar entropy and from their mobility. For the ions investigated he found

	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
from the decrease of molar entropy	9	7·5	7·5
from the mobility	10·5—13	7·5—10·5	5—9.

His values are also in other instances lower than those obtained by Remy's and Baborovský's method, which he explains by supposing two kinds of hydration: a chemical and a physical one. He is convinced that he determines the chemical hydration only, whereas the method of electrolytic transport according to him gives the whole hydration, chemical and physical. However, Ulich's assumptions are too uncertain for considering his values of hydration as sufficiently established.

Summary.

1. True transport numbers in normal solutions of magnesium, calcium, strontium and barium chlorides were measured by Baborovský's method:

$n/1$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
$1-N$	0·262	0·299	0·279	0·289.

2. The amount of water transferred electrolytically by 1 F in these solutions is

$n/1$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
Ξ	—0·336	—0·346	—0·630	—1·25.

In all normal solutions of the chlorides investigated water is transported electrolytically to the anode.

3. The following hydrations in normal solutions were found:

	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$
moles H_2O	20	17—16	16	11.

Institute of Theoretical and Physical Chemistry,
Česká vysoká škola technická, Brno.

Literature.

[1]) J. Baborovský: *Z. physikal. Chem.* (1927) *129*, 129; J. Baborovský, J. Velíšek and A. Wagner: *J. Chim. phys.* (1928) *25*, 452.

[2]) T. W. Richards: *Exp. Untersuch. über Atomgewichte*, p. 325.

[3]) J. Baborovský and O. Viktorin: *Collection* (1932) *4*, 155.

[4]) J. Baborovský and A. Wagner: *Z. physikal. Chem.* (1933) A 163, 122; J. Baborovský and O. Viktorin: *Collection* (1933) *5*, 211.

[5]) See e. g. Landolt-Börnstein: *Phys. chem. Tabellen*, p. 1103.

[6]) l. c.

[7]) l. c.

[8]) H. Remy: *Die elektrolytische Wasserüberführung, Fortschritte d. Chemie* (1927), Vol. 19. 2.

[9]) E. M. Washburn: *Z. physikal. Chem.* (1909) *66*, 549; Reinsenfeld and Reinhold: *ibid.* (1909) *66*, 675.

[10]) W. Manchot, M. Jahrstorfer and H. Zepter: *Z. anorg. Chem.* (1924) *141*, 45.

[11]) H. Ulich: *Z. Elektrochem.* (1930) *30*, 497.

A CONTRIBUTION TO THE KNOWLEDGE OF THE LIQUID JUNCTION POTENTIALS. PART II.

By J. B. CHLOUPEK, VL. Z. DANEŠ and B. A. DANEŠOVA.

In the preceding paper (*Collection 5*, p. 469, part I.) we have published some experimental results bearing on the relation of the magnitude of the liquid junction potentials to concentration, valency type and symmetry (of ionic charges) of some strong electrolytes. The special form of our "salt bridge" vessels enabled us to gain also some information as to the magnitude and sign of the temperature coefficients of these potentials. We consider it necessary to discuss briefly here the different ways of realization of the liquid junction. Guggenheim[1]) defines three different types of these junctions, namely:

1. the continuous mixture layer, its chief feature being this: the composition in every point of the transition layer is a linear function of the composition of both the end solutions. The Henderson formula should represent closely this sort of experimental realization.

2. the constraint diffusion junction, where the reciprocal diffusion is limited to a space between two parallel planes. This case was treated mathematically by Planck and Pleijel (see the references of our foregoing article).

3. free diffusion junction is characterized by the diffusion taking place on a path relatively short compared to the distance of the electrodes. In this case, the length of the diffusion layer grows continuously with time. When the condition of cylindrical symmetry (meaning, that both the concentration and potential gradients should be represented by a straight line parallel to the cylinder axis) is fulfilled, the potential difference is independent of time. It is necessary, of course, to wait some time until the initial disturbances disappear (see also the paper by Barry and Smith referred to later on). The underlying problem was worked out mathematically by Taylor,[2]) but his treatment is — according to Guggenheim — too unwieldy and complicated, a

lamentable circumstance, inasmuch as this sort of junction is the easiest to be made and gives good reproducible values constant with time.

We should mention also the so-called "flowing junction", with the two different solutions streaming in such a manner as to make a contact and then flow away both in the same direction. In this way a very thin transition layer is realized. Unfortunately, the theoretical treatment of this sort of junction is very difficult, inasmuch as the final state can depend also upon the constants of the design.[3]) Scatchard[4]) who has assembled much knowledge concerning all sorts of junctions says in this case: "I have always regarded our flowing junctions as continuous mixture boundaries because it seems to me that the time is too short for diffusion to become noticeable, but I know no way of demonstrating their nature."

A new method of attack of the difficult problem of liquid junctions was developed very recently, on Professor H. A. Fales' suggestion, by Fred. Barry and A. K. Smith.[5]) It is a calorimetric method for determining the rates of interdiffusion of reacting liquids and seems to be very promising for more than one problem. The authors emphasize the questionable dependability of existing theoretical expressions and the desirability of actual measurements.

These investigators studied so far (for obvious reasons) the system *HCl* aq./*NaOH* aq.

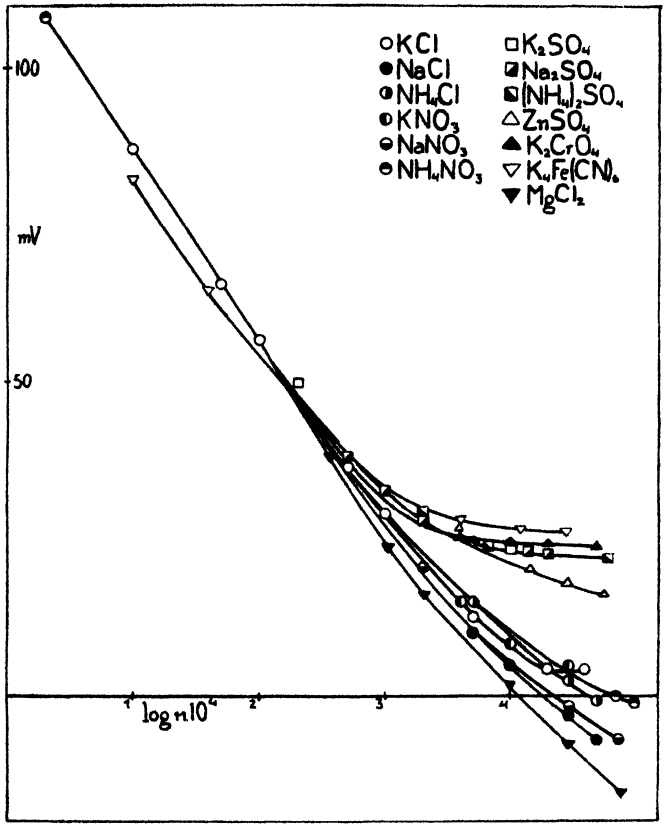
Our own work follows quite different lines. As was already said, we chose the "free diffusion" junction for our study of the liquid contact potentials. We shall now discuss immediately the experimental results given in our previous paper.

In the fundamental cell:

$$Hg\ (HgCl,\ 0{\cdot}1\ n\ KCl)_1 \text{ junction solution } {}_2(0{\cdot}1\ n\ HCl,\ HgCl)\ Hg$$

the potential difference "1" was, in our case, that between neutral electrolytes, whereas "2" is between a neutral salt and a solution of a strong acid. In dilute junction solution one can safely suppose that the electromotive force of the junction systems is given mostly by the magnitude of the potential difference "2", due to the great mobility of hydrions. The direction will be probably thus: 1 → 2. In more concentrated solutions, however, one encounters more complicated relations. The sign of the p. d. "2" cannot be given and it is quite possible that there is a reversal of the sign in high concentrations (especially probable in the case of the chlorides of magnesium and zinc). The temperature coefficients lead here to no conclusions as to

the sign of the liquid junction p. d. E. g.: in the case of the p. d. "2" the temperature coefficients were found to be negative in all junction solutions, although the sign of the liquid contact p. d. is here surely positive. This can be explained in this way: the hydrions cause a temperature coefficient considerably below that of all the other ions; the contact p. d. sinks, therefore, when the temperature is raised.



The p. d. "1" exhibits always a positive sign of the temperature coefficients, but one can hardly guess the sign of the p. d. itself. These temperature coefficients are very small for 1 : 1 electrolytes but much higher in the case of polyvalent ions (especially polyvalent anions). The results are summarized in the following graph, where the concentration is in logarithms of the respective equivalents. The course of the individual curves shows here markedly two different concentration regions to be distinguished, namely that of the dilute solutions up to tenth-normality and that of the more concentrated solutions. The

e. m. f. found for all electrolytes (with the sole exception of potassium ferrocyanide), in the first region, is nearly identical and the remaining deviations sink with dilution into the limits of experimental precision. In this region, the course of the curve is nearly linear. In the other concentration range (above 0·1 *n* approx.) the individual curves diverge markedly from one another, and one can clearly distinguish between two groups of curves. The first group comprises the (1 : 1) and (2 : 1) salts and is characterized by smaller deviations from the slope of the limiting straight line. The other group comprises all other electrolytes with polyvalent anions. The curvature is here very great and the curves run finally nearly parallel to the *X*-axis. Now, the region of the dilute solutions indicated above is that where the assumptions of the Debye-Hückel theory are valid. All the ions are here separated by large spaces where there are only water molecules (e. g., for 0·01 *n* solution, there are in one liter volume 5551/2 molecules of water for every ion of a salt forming two ionic species). The mutual influence of the ions is governed here by simple electrostatic laws forming the basis of the D.-H. theory. In the more concentrated solutions, the individual properties of the ions enter into play leading to interactions that change specifically the properties of the electrolyte solutions.

Table I.

Junction solutions according to the valency type.

Normality	Electrolyte	e. m. f. millivolts
	Valency type 1:1.	
4	KCl	4·34
5	$NaCl$	— 7·00
7·5	$NaNO_3$	— 6·90
10	NH_4NO_3	— 0·90
5	NH_4Cl	— 0·70
3	KNO_3	— 5·00
	Valency type 1:2.	
2	Na_2SO_4	22·80
6	$(NH_4)_2SO_4$	22·72
1·2	K_2SO_4	23·32
5	K_2CrO_4	24·00
4	$K_2C_2O_4$	25·35
2	$K_2C_2O_4$	25·49

Valency type 2:1.

Normality	Electrolyte	e. m. f. millivolts
8	$MgCl_2$	— 15·66
8	$MnCl_2$	— 12·82
8	$ZnCl_2$	— 5·26
8	$CaCl_2$	— 9·25

Valency type 1:3.

1·5	Na_2HPO_4	29·74

Valency type 3:1.

12	$FeCl_3$	— 0·75

Valency type 1:4.

2·72	K_4FeCy_6	25·87

Valency type 2:2.

6	$ZnSO_4$	16·36
6	$MgSO_4$	17·91

For better comprehension the results of our measurements are tabulated here for the highly concentrated solutions near saturation. The salts are classed according to their valency type. The smallest p. d. is to be found in the case of 1:1 electrolytes which are, as is well-known, the best means for "eliminating" the contact potentials. The (1:2) salts (sulphates, chromates, oxalates) give much higher values and the differences due to individual members of this class are small (2—3 millivolts only). In the region of concentrated solutions, the changes of the e. m. f. with concentration are small. E. g.: potassium chromate in the concentration range 0·2 n—5 n shows a difference with concentration of only 3·4 millivolts, whereas ammonium chloride under the same conditions gives a difference of 28 millivolts approx.

The (2:2) valency type, in the case of sulphates, leads to lower results than the preceding one (1:2), but the influence of the sulphate ion is not compensated sufficiently by that of Me^{++}. The e. m. f. change with concentration is here greater; in the range of 0·1 to 6 n the difference is 26 millivolts.

The following 2:1 type (8 *n* solutions of the chlorides of *Mg*, *Mn*, *Zn*, *Ca*) shows the influence of the bivalent ions prepondering, the e. m. f. differences are negative throughout. The curves resemble those of the (1:1) type.

From other valency types we chose the following salts:

(1:3) : Na_2HPO_4.——— (1:4) : K_4FeCy_6.——— (3:1) : $FeCl_3$.

The first two salts give high positive e. m. f. differences [like the (1:2) type]. The third salt gave a very low e. m. f., but the complicated relationship of the ferric ion to water molecules allows of no further discussion.

From the results of our work we think we may deduce this: the polyvalent anions of a more or less complicated structure (and containing mostly oxygen atoms) have a nature essentially different from that of polyvalent metallic cations where the higher charge seems to be the only feature influencing their behaviour when compared with that of univalent cations. One can explain this difference between polyvalent anions and polyvalent cations by taking into account that the metallic cations are fairly stable in their outer electronic structure (of the inert gas nature) and their aptitude to polarize (i. e. to shift the centres of forces due to the ionic atmosphere on one side and to the nucleus on the other) is rather low (when complicating additional causes, such as manifest themselves by the appearance of the absorption bands in the region of the visible spectrum, are absent). On the other side, the polyvalent anions exhibit easily interreactions of the outer electronic shells of their atomic constituents. They are, in general, much easier to polarize, especially in the more concentrated solutions where there is the influence of closer ionic approach leading to changes in the interior arrangement of the charges; the possibility of a defined association of the ions is also not to be excluded.

The electrostatic forces entering into play are enormous but their importance was totally overlooked by the classical theory.

The finer ionic structure of the diffusion layers, such as appear in the realization of the liquid junctions, is too inaccessible for a theoretical treatment at the present time, where the theory of concentrated solutions may be said to be in the very first beginnings. To accumulate more experimental facts seems to us the most obvious task of today. As to the practical side, the uni-univalent electrolytes in concentrated solutions and of a nature carefully adapted by a preceding study to the individual conditions of the cell investigated

seems to be the only approach to anything like "elimination" of the liquid junction potentials.

In this connection, it will be of interest to mention here that J. W. McBain and R. C. Williams found quite recently[6]) that the temperature of the bridging solution in the cell:

Hg/HgCl, N/10 KCl (saturated *KCl* sol.) saturated *KCl, HgCl/Hg*

has no effect on the electromotive force between the limits from 1 to 90° C, the e. m. f. being constantly 0·0880 ± 0·0002 V. (The calomel electrodes were at 25° C.)

Summary.

In this paper are discussed the experimental results bearing on the influence of the valency type of electrolytes on the magnitude of the liquid junction potential differences and published in the preceding communication in this *Collection*. These potentials are a logarithmic function of the concentration of the "bridge" electrolyte in the region of the validity of the Debye-Hückel theory, whereas in more concentrated solutions (from 0·1 *n* upward) the individual character of the electrolyte becomes more marked; but, nevertheless, certain regularities appear very clearly. Thus, all the polyvalent anions in the salts studied by the authors form a class apart in comparison with all the univalent anion salts. The polyvalent cations behave not in this manner. The characteristic behaviour of these salts with polyvalent anions (namely, the small change of the e. m. f. with concentration in the range of concentrated solutions) explain the authors by the magnitude of the polarisation effect in these complicated atomic and electronic structures due to the proximity of other ions, whereas the simpler and more stable metallic cations, even when highly charged, comport themselves here in the corresponding salts with univalent anions like the (1:1) electrolytes.

Received October 1933.

Contribution from the Laboratory
of Physical Chemistry,
Faculty of Chemical Engineering
of the "České Vysoké Učení Technické"
Prague.

References.

[1]) E. A. Guggenheim, *J. Am. Ch. Soc.*, 1930, *52*, 1315.
[2]) P. B. Taylor: *J. Phys. Chem.*, 1927, *31*, 1478.
[3]) G. Scatchard and T. F. Buehrer: *J. Am. Ch. Soc.*, 1931, *53*, 574.
[4]) G. Scatchard: *ibid.*, 1925, *47*, 696.
[5]) F. Barry and A. K. Smith: *ibid.*, 1933, *55*, 2215.
[6]) J. W. McBain and R. C. Williams: *ibid.*, 1933, *55*, 2255.

Vychází měsíčně. — Odp. redaktoři a vydavatelé: Prof. Dr. E. Votoček a prof. Dr. J. Heyrovský.
Tiskne „Politika" v Praze. — Novinová sazba povolena řed pošt a telegrafů čís. 7746-VII. 1929

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date